

SÉRIE A, N° 233

N° D'ORDRE :

257

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Ladislas MALANOWICZ

Ingénieur Chimiste I. C. N.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES LIGNITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 23 Avril 1932 devant la Commission d'Examen

MM. A. MAILHE. . . .	Président
V. AUGER	} Examinateurs
H. MOUTON. . . .	

PARIS

LES PRESSES MODERNES
45, RUE DE MAUBEUGE, 45

1932

SÉRIE A, N° 233

N° D'ORDRE :

257

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Ladislas MALANOWICZ

Ingénieur Chimiste I. C. N.

1^{re} THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES LIGNITES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le Avril 1932 devant la Commission d'Examen

MM. A. MAILHE. . . .	Président
V. AUGER	{ Examinateurs
H. MOUTON. . . .	

PARIS

LES PRESSES MODERNES
45, RUE DE MAUBEUGE, 45

1932

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen C. MAURAIN, *Professeur*, Physique du globe.
Doyen honoraire. . . M. MOLLIARD.

Professeurs honoraires

H. LE CHATELIER.
H. LEBESGUE.
A. FERNBACH.
A. LEDUC.
E. HÉROUARD.
Emile PICARD.
RÉMY-PERRIER.

E. GOURSAT Analyse supérieure et algèbre supérieure.
P. JANET Electrotechnique générale.
F. WALLERANT Minéralogie.
P. PAINLEVÉ. Mécanique analytique et mécanique céleste.
M. CAULERY Zoologie (Evolution des êtres organisés).
Emile BOREL Calcul des probabilités et Physique mathém.
H. ABRAHAM Physique.
M. MOLLIARD Physiologie végétale.
E. CARTAN. Géométrie supérieure.
Gabriel BERTRAND. Chimie biologique.
Jean PERRIN Chimie physique.
L. LAPICQUE. Physiologie générale.
M^{me} P. CURIE Physique générale et radioactivité.
G. URBAIN Chimie générale.
L. MARCHIS Aviation.
E. VESSIOT Théorie des fonctions et théorie des trans-

Professeurs

formations.
A. COTTON Physique générale.
J. DRACH Application de l'analyse à la géométrie.
Charles FABRY. Physique.
R. LESPIEAU Théories chimiques.
P. PORTIER Physiologie comparée.
Charles PÉREZ. Zoologie.
E. BLAISE Chimie organique.
P.-A. DANGEARD Botanique.
Léon BERTRAND Géologie structurale et géologie appliquée.
E. RABAUD. Biologie expérimentale.
G. JULIA. Calcul différentiel et calcul intégral.
Paul MONTEL Mécanique rationnelle.
V. AUGER Chimie appliquée.
P. WINTREBERT Anatomie et histologie comparées.
O. DUBOSCQ Biologie maritime.
Eugène BLOCH. Physique théorique et physique céleste.
A. MAILHE Etude des combustibles.
L. LUTAUD. Géographie physique et géologie dynamique.
Henri VILLAT Mécanique des fluides et applications.
Ch. JACOB Géologie.
P. PASCAL. Chimie minérale.
Léon BRILLOUIN. Théories physiques.
E. ESCLANGON Astronomie.
H. BÉNARD. Mécanique expérimentale des fluides.
MAUGUIN Minéralogie.
L. BLARINGHEM Botanique.
A. GUILLIERMOND. Botanique (P. C. N.).
A. DENJOY Mathématiques générales.
A. DUFOUR Physique (P. C. N.).



E. PÉCHARD Chimie (Enseigt P.C.N.).
A. GUILLET Physique.
M. GUICHARD Chimie minérale.
A. MICHEL-LÉVY Pétrographie.
A. DEREIMS Géologie.
H. MOUTON. Chimie physique.
L. DUNOYER Optique appliquée.
M. JAVILLIER. Chimie biologique.
ROBERT-LÉVY. Zoologie.
A. DEBIERNE. Radioactivité.
E. DARMOIS Physique.
G. BRUHAT Physique.
F. PICARD Zoologie (Evolution des
êtres organisés).
L. JOLEAUD. Paléontologie.
M. FRÉCHET Calcul des Probabilités et
Physiques mathématiques.

M^{me} RAMART-LUCAS Chimie organique.
BÉGIN Mécanique théorique des
fluides.
FOCH Mécanique expérimentale
des fluides.
PAUTHENIER Physique (P.C.N.).
VILLEY Mécanique physique et
expérimentale.
DE BROGLIE Théories physiques.
LABROUSTE. Physique du Globe.
FREUNDLER Chimie (P.C.N.).
PRENANT Zoologie.
P. JOB Chimie générale.
CHRÉTIEN Optique appliquée.
BOHN Zoologie (P.C.N.).
BOURGUEL Chimie (P.C.N.).
COMBES Scienc.Naturelles (P.C.N.).
GARNIER. Mécanique rationnelle.

Secrétaire A. PACAUD.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A Monsieur A. MAILHE

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Hommage respectueux.

INTRODUCTION

Dans ces dernières années, l'attention des pouvoirs publics, ainsi que celle des mondes scientifique et technique s'est portée vers les combustibles de moindre valeur : lignites, schistes bitumineux, etc. Dans certains pays la pauvreté en combustibles en général, oblige à chercher toutes les voies possibles d'utilisation des ressources nationales, c'est le cas, par exemple, de l'Italie et de la Yougoslavie.

Dans d'autres, c'est la concentration de la houille dans un seul bassin, qui rend plus économique l'exploitation des lignites qui se trouvent généralement beaucoup plus dispersés que la houille. Ainsi, par exemple, en Pologne où, pratiquement, toute la houille se trouve accumulée dans un seul bassin à la frontière, sud-ouest, entrent en jeu, d'une part l'intérêt économique, d'autre part la question de la défense nationale.

Actuellement, on considère en Pologne les réserves de lignites disséminées dans des différentes parties du pays, comme un facteur important de la richesse nationale, qu'il importe de mettre en valeur le plus tôt possible. Par suite, les programmes de la gazéification et d'électrification de la Pologne (v., par exemple, Bulletin du comité polonais de l'énergie), sont basés en partie sur l'utilisation des lignites comme source d'énergie.

Mais les progrès de la chimie ont fait qu'aujourd'hui on tend plutôt à envisager les charbons et surtout les lignites, comme matière première de l'industrie chimique. Parmi les différents modes de la valorisation chimique des lignites les plus importantes sont : l'hydrogénation sous haute pression (Leuna-Werke), conduisant aux pétroles syntétiques et la distillation à basse température, produisant un goudron primaire différent de celui de la distillation à haute température, un gaz assez riche et du semi-coke. Les recherches récentes (F. Fischer) ont démontré que même ce dernier est susceptible de fournir des huiles par hydrogénation.

Il semblait que c'est dans l'hydrogénation des lignites qu'est l'avenir de leur valorisation chimique, mais d'après les expériences de Leuna-Werke, il est préférable d'hydrogéner le goudron primaire. Ainsi, l'étude de la distillation à basse température ne perd rien de son intérêt.

Enfin, certains lignites renferment des quantités notables de cire de lignite facile à extraire à l'aide de solvants appropriés, et cette cire a reçu des applications industrielles.

Il nous a paru intéressant d'étudier deux lignites polonais (qui n'ont jamais été examinés) au point de vue de leur aptitude à la distillation à basse température (v. Chapitres I et II) et à l'extraction de la cire par les solvants (v. Chapitre V). Pour approfondir un peu la question de la distillation à basse température et surtout son mécanisme, nous avons examiné le goudron, l'essence et le gaz prélevés dans certains intervalles de température de distillation.

D'autre part, pour voir mieux le rôle des différents composants du lignite dans la formation des produits de la distillation, nous avons séparé le li-

gnite de Zatom Nowy, en ses composants et nous les avons soumis séparément à la semi-distillation (v. Chapitre III).

Ayant trouvé que le goudron obtenu contient une forte proportion de fractions lourdes, aussi bien dans la portion phénolique, que neutre, nous les avons soumis au cracking en présence des catalyseurs qui ont donné de si beaux résultats à M. le Professeur Mailhe dans ses travaux antérieurs. Ces recherches font l'objet du chapitre IV.

Le chapitre V. traite de l'extraction de lignites par les solvants neutres et par la pyridine ; ces essais nous ont amené à étudier l'influence de l'eau contenue dans la pyridine, sur l'extraction de lignite et de la houille. La cire extraite a été séparée en ses constituants et la résine soumise à la décomposition catalytique.

Ces travaux ont été effectués au laboratoire de la Chaire d'Etudes des Combustibles de la Sorbonne, sous la haute direction de M. le Professeur A. Mailhe, dont les nombreuses recherches sur les lignites français et d'autres ont tant contribué à nos connaissances sur ce sujet.

Qu'il me soit permis ici de lui témoigner ma vive reconnaissance pour l'honneur qu'il m'a fait en m'admettant dans son laboratoire et pour les conseils éclairés qu'il m'a prodigués durant tout mon travail.

CHAPITRE PREMIER

DISTILLATION A BASSE TEMPERATURE DU LIGNITE « GUSTAW »

On a soumis à la distillation à basse température un lignite triasique, provenant de la mine « Gustaw », à Warty, près de Zawiercie (Pologne). Ce lignite, analysé, a donné :

Matières volatiles	40.60	%
Cendres	11.60	%
Humidité (par séchage à 105°)	21.00	%
Coke	59.40	%
S total (par la méthode d'Eschka)	1.41	%

le coke est poussiéreux.

L'appareil de distillation se compose :

1. d'une chaudière,
2. d'un four,
3. d'un réfrigérant terminé par un décanteur,
4. d'un système d'épuration,
5. d'une batterie d'absorbeurs, et
6. d'un gazomètre, précédé d'un compteur

Le four, horizontal est formé d'un tube de fer de 1 m. 5 de longueur et 14 cm. de diamètre, entouré de terre réfractaire. Le chauffage est assuré par une rampe à gaz. Le four est muni d'un malaxeur, mû à la main. Il communique d'un côté avec la chaudière fournissant la vapeur d'entraînement,

de l'autre avec le réfrigérant. La mesure de température est assurée par un pyromètre.

Le réfrigérant métallique, à eau, a 1 m. de longueur, et 10 cm. de diamètre. A sa sortie, est fixé un décanteur de goudron, en verre, d'une capacité de deux litres.

L'épuration s'effectue, d'abord dans une colonne remplie de sciure de bois, où se déposent les particules du goudron entraînées. Puis le gaz passe par un barboteur à eau et pénètre dans un épurateur contenant la matière « Lux » (résidu du traitement de la bauxite, composé principalement d'oxyde de fer), mélangé à la sciure de bois.

Les absorbeurs, au nombre de quatre, sont remplis de charbon actif, chaque absorbeur en contient 1 kg. Un jeu de robinets permet de faire passer le gaz, suivant les besoins, par l'un ou l'autre des absorbeurs.

Le gazomètre à eau a 260 litres de capacité ; à côté s'en trouve un autre, plus petit, pour pouvoir recueillir les fractions plus grandes du gaz et en prélever des échantillons pour l'analyse. Le gazomètre est muni d'un manomètre et de contre-poids permettant de réaliser une pression ou aspiration à son intérieur.

MARCHE DES OPÉRATIONS. — Une portion de 4 à 5 kilogrammes de lignite broyé est introduite dans le four qu'on ferme soigneusement pour éviter les fuites.

On le chauffe progressivement et assez lentement, de façon à pouvoir recueillir les différentes

fractions du goudron, dans des intervalles de 30°-60°. Une opération dure environ 4 heures.

Les produits de la carbonisation sont entraînés par un courant de vapeur, pour éviter ou au moins diminuer leur décomposition pyrogénée. On s'arrange de manière à ne pas dépenser trop de vapeur, d'une part pour éviter les difficultés avec la décantation d'une grande quantité d'eau (qui, d'ailleurs, dissout une faible partie des phénols), d'autre part, pour ne pas être obligé d'ajouter de l'eau dans la chaudière au cours de la distillation, ce qui interrompt la continuité de la marche et peut faire passer les fractions du goudron dans des intervalles de température plus hauts. Pour éviter des surchauffes locales, en fait tourner le malaxeur environ toutes les 5 à 10 minutes.

Pour étudier les différents produits obtenus, en fonction de la température, on les a séparés dans chaque distillation dans les intervalles de température suivants :

- 1°, jusqu'à 360°,
- 2°, de 360° à 400°,
- 3°, de 400° à 430°,
- 4°, de 430° à 460°,
- 5°, de 460° à 500°.

Le gaz, contenant les produits absorbables par le charbon actif, passe par le :

- 1^{er} absorbeur, jusqu'à 360°,
- 2° » de 360° à 400°,
- 3° » de 400° à 460°,
- 4° » de 460° à 500°.

Enfin, pour le gaz ainsi désessencié, on a pré-

levé quelquefois les prises, soit directement sur conduite, avant son passage par les absorbeurs, soit après, soit enfin on l'a prélevé d'une grande fraction du gazomètre.

RÉSULTATS

On a fait la distillation de 44.5 kg. du lignite en onze opérations. Les produits de la distillation à basse température sont :

1. L'eau.
2. Le goudron.
3. Le semi-coke.
4. Le gaz.
5. L'essence (et le gaz, qui est absorbé, mais qui s'échappe au cours du désessenciement).

I. EAU

L'eau obtenue a trois origines distinctes :

- a) l'eau provenant de la vapeur d'entraînement.
- b) l'eau hygroscopique du lignite, et
- c) l'eau formée chimiquement au cours de la carbonisation.

Pour déterminer ces deux dernières, on a effectué dans les essais préliminaires, faits dans un petit appareil (réduction du grand), l'essai de distillation sur 200 gr. du lignite, sans entraînement par la vapeur. Dans ces conditions, on a obtenu :

jusqu'à 280°,	32 cc. d'eau,
jusqu'à 330°	37.5 cc. d'eau,
jusqu'à 390°	43.5 cc. d'eau,
jusqu'à 500°	51 cc. d'eau.

Les dernières portions contiennent le plus de phénols, elles se colorent rapidement en rouge. Le poids de ces 51 cc. est de 47 gr., ce qui donne 23.5% du lignite ; si on fait la soustraction de 21 % d'eau, trouvés dans l'analyse du lignite (par le séchage à 105°), on obtiendrait 2.5 % pour l'eau formée chimiquement. Ces chiffres, ne sont qu'approximatifs, puisque d'abord l'exactitude du dosage d'eau par le chauffage à 105° est contestable, d'après certains auteurs, surtout pour un lignite dont le gaz commence à s'échapper déjà avant 100°, il y a donc lieu à un départ d'eau, et aussi d'autres produits ; enfin l'eau recueillie dans la distillation n'est pas pure ; elle contient en outre des phénols, des composés ammoniacaux.

Pour faire le dosage de ces derniers, on a fait passer un courant de vapeur dans l'appareil après la distillation précédente, pour le laver et chasser le goudron, on a ajouté cette eau à la précédente et à celle du barboteur du gaz. Le dosage fait dans un appareil Schlesing à la manière habituelle, a donné : $\text{NH}_3 = 0,017$ % du lignite.

2. GOUDRON

Le goudron apparaît vers 280°, mais à l'état de traces, vers 300° nettement ; la fin de son dégagement est plus difficile à saisir, il en reste toujours un peu dans le réfrigérant ; ainsi, dans chaque opération, on obtient 5-10 gr. du goudron jusqu'à 200°, qui provient de l'opération précédente ; on le joignait, à la dernière fraction (il se peut qu'il change un peu les constantes physiques de cette fraction, la poussière du lignite, se dégageant au début).

A partir de 44,5 kg. de lignite, on a obtenu 3127 gr. de goudron, ce qui donne en moyenne

7.02 %. Les pourcentages du goudron global, d'un essai à l'autre, varient assez peu : de 6,8 à 7,35.

On voit de suite les différences entre ces fractions de goudron, la première paraît plus fluide que les autres ; les trois premières sont nettement moins denses que l'eau, les deux dernières se partagent une partie surnage, et l'autre tombe au fond du décanteur.

Voici le tableau donnant les valeurs moyennes :

Fraction :	I.	II.	III.	IV.	V.
Intervalle					
de t. $\rightarrow$	360°	360°-400°	400°-430°	430°-460°	460°-500°
Poids en					
g./1 kg.	10.45	20.0	19.2	12.85	7.79
% du goudron					
total	14.8	28.3	27.3	18.3	11.1
Poids totaux	465 gr.	888 gr.	855 gr.	572 gr.	347 gr.

En moyenne, les fractions II et III, sont presque égales, pendant les distillations, on obtenait tantôt dans l'une, tantôt dans l'autre, plus de goudron, il semble donc que le maximum passe à la température de 400°.

3. SEMI-COKE

Le rendement en semi-coke est presque toujours compris entre 55 et 55,8 %. Sa teneur en matières volatiles est en moyenne de 15.64 %, celle en cendres de 14 % environ.

Voici, à titre d'exemple, les résultats de quelques analyses :

N° d'essai	Semi-coke %	Mat.vol.%	Cendres %
1.	55,5	16,16	14,16
3.	55,04	20,04	13,36
7.	55,26	15,72	—
9.	55,80	14,24	—
10.	54,00	15,96	15,04
11.	55,12	11,72	—

4. GAZ

Le dégagement du gaz commence déjà avant 100°, mais très faiblement, il ne devient abondant qu'au-dessus de 400°, à la fin, il devient tellement abondant que la différence de quelques degrés de température, augmente le nombre des litres du gaz de plusieurs dizaines de litres par portion de 4 kg. En général, la quantité du gaz dégagé jusqu'à 500° s'approche de 75 l. par kg. de lignite. Le gaz, dégagé dans le four, traverse la colonne à sciure de bois, pour être débarrassé du goudron entraîné, puis par un barboteur à eau ; ensuite il subit l'épuration ayant pour but, surtout de le désulfurer au moyen de la masse Lux ; dans notre cas, la masse noircit assez faiblement, ce qui indique une petite proportion de H²S et d'autres composés du S, s'ils y existent.

Le gaz, ainsi purifié, passe par une colonne contenant 1 kilo de charbon actif, les hydrocarbures les plus lourds y sont absorbés. Après le désessenciement, il traverse un compteur à gaz pour se diriger dans le gazomètre à eau.

Pour compenser la perte de charge à travers toutes ces différentes parties d'appareil, on fait une légère aspiration (1 cm. d'eau) dans le gazomètre.

Toutes les 10 minutes, on note la température du four et la quantité du gaz passé par le compteur.

L'analyse du gaz, obtenu dans les différents essais, a été effectuée avec la burette de Bunte.

Le CO^2 est absorbé par KOH à 20 %, les hydrocarbures non-saturés, par l'eau de Br, l'oxygène par solution du pyrogallate de K ; CO par la solution chlorhydrique du Cu^2Cl^2 , les homologues du méthane ont été absorbés (dans les analyses postérieures) par l'alcool à 96°, l'H est brûlé dans un tube en quartz avec le réactif de Peligot ; le méthane et, s'il y a lieu, tous les hydrocarbures forméniques, sont brûlés dans un tube en quartz par CuO ; reste l'azote.

Voici les résultats de quelques analyses :

N° d'essai	1.	3.	5.
CO^2	17.0 %	18.8 %	19.4 %
C^nH^{2n}	1.6 %	2.0 %	3.4 %
O	3.7 %	3.8 %	3.2 %
CO	8.9 %	11.6 %	10.3 %
H	22.7 %	18.9 %	20.0 %
$\text{C}^n\text{H}^{2n+2}$	30.0 %	29.0 %	29.6 %
N	16.4 %	15.8 %	14.1 %
Quantité de gaz	332 l.	350 l.	344 l.
L'analyse faite sur une prise de	totalité	de 5 à 245 l. (jusq. 460°)	5-273 l. (jusq. 485°)

On voit que les différences sont assez faibles, entre ces divers essais.

Pour étudier la composition du gaz en fonction de la température, on l'a prélevé pendant un essai directement sur la conduite du gaz, après son passage par les absorbeurs.

Les résultats sont consignés dans le tableau qui suit :

Température . . .	140°	275°	350°	405°	510°
Quantité du gaz passé, en litres (1)	2,1	12	38	86	300
CO ₂ %	46,0	28,7	14,1	9,2	12,9
C _n H _{2n} %	0,0	2,8	3,4	3,4	3,0
CO %	1,5	16,2	25,4	21,7	6,4
C _n H _{2n+2} % (2) ..	0,0	2,8	4,7	8,7	3,1
H %	38,5	24,0	30,1	27,3	60,6
CH ₄ %	13,5	25,3	22,2	29,6	13,8

Pour voir dans quelle mesure la composition du gaz change, par suite de son passage par le charbon actif, dans un autre essai, on a prélevé les échantillons du gaz sur la conduite, avant son passage, par les absorbeurs.

Le tableau ci-dessous nous en donne les analyses :

Température . . .	155°	350°	420°	455°
Volume du gaz (en litres)	1,6	37	78	150
CO ₂ %	22,0	50,6	20,0	14,7
C _n H _{2n} %	1,1	8,0	7,6	3,8
CO %	11,7	17,5	14,7	10,2
C _n H _{2n+2} %	3,5	8,3	13,7	9,7
H %	38,8	9,8	20,0	31,8
CH ₄ %	22,8	5,8	24,1	29,7

La comparaison de ces deux tableaux nous montre que ce sont les hydrocarbures non-saturés et les homologues de méthane qui sont principalement absorbés par le charbon actif.

En dernier lieu, on a fait l'analyse du gaz, pré-

(1) Gaz compté sans air.

(2) C_nH_{2n+2} = les homologues du méthane (méthane compté à part.)

levé du gazomètre, contenant du gaz d'un certain intervalle de températures :

Interv. de t.	<255°	255-350°	350-400°	400-450°	450-500°
Vol. du gaz, (en litres)	1,5	11	23	41	82
CO ₂ %	36,8	30,3	35,0	22,1	16,1
C ⁿ H ²ⁿ .. %	1,5	3,7	4,1	3,7	1,6
CO %	8,6	16,4	19,6	14,6	16,3
C ⁿ H ²ⁿ⁺² %	0,6	7,1	9,3	9,2	4,4
H %	36,0	22,7	15,7	27,3	42,5
CH ₄ %	16,8	19,8	16,4	23,0	24,1

Des analyses ci-dessus, il résulte que :

1° dans tous les cas, les premières prises sont faussées par les gaz occlus dans l'appareil ;

2° l'anhydride carbonique, abondant dès le début, diminue vers la fin ; avec l'hydrogène, c'est le contraire ;

3° les pourcentages des hydrocarbures non-saturés et des homologues du méthane, passent par un maximum entre 350° et 450°.

5. ESSENCES

proviennent des parties les plus lourdes du gaz, absorbées par le charbon actif. Pour étudier leur rendement et leur composition en fonction de la température, on a fait passer le gaz, par les quatre absorbeurs successivement. On les a pesés, avant et après les 11 opérations.

Le désessenciement du charbon actif a été effectué dans un appareil se composant, d'une chaudière productrice de vapeur, d'un surchauffeur, de la chambre de desessenciement et d'un condenseur. On

chauffe d'abord par la vapeur indirecte vers 110°, puis on fait passer la vapeur directe, surchauffée jusqu'à 280°.

Une notable partie des produits absorbés, n'est pas condensée et s'échappe à l'état gazeux.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant :

Absorbeur N° ...	I.	II.	III.	IV.
Intervalle de t...	<350°	350-400°	400-450°	450-500°
Augmentation du poids d'absorb.	78 g.	112 g.	136 g.	111 g.
Essence récupérée	11 g.	27 g.	70 g.	44 g.
Gaz non condensé	67 g.	85 g.	66 g.	67 g.
Essence o/oo du lignite	3.25	0.61	1.57	0.99
% de la totalité..	7.23	17.76	46.05	28.94

Ainsi au total on a récupéré 152 gr. d'essence, ce qui représente 3.42 o/oo, du lignite brut ou 4.33 o/oo du lignite sec.

Toutes ces essences ont une couleur légèrement jaune, la IV° étant la plus foncée et une odeur relativement faible. Pour étudier leur composition, on a déterminé pour chaque essence : la densité, l'indice de refraction, l'indice d'iode et on a fait l'essai de la distillation.

Puis, chacune d'elles a été fractionnée, et sur chaque fraction on a répété les mêmes déterminations.

Voici les résultats :

L'essence I, absorbée du gaz produit par la distillation du lignite jusqu'à 360°.

Couleur : jaunâtre.

Indice d'iode : 135.

Indice de réfraction à 25° : 1.4113 (1).

Densité à 15° : 0,7375.

A la distillation, elle commence à passer vers 35°, mais le thermomètre monte immédiatement vers 50°,

jusqu'à	70°	il a passé	21 %
»	75°		35 %
»	80°		47 %
»	85°		50 %
»	95°		60 %
»	100°		65 %
»	105°		69 %
»	108°	fin	avec 72 %

Il se recondense dans l'appareil 15 %, et les pertes en hydrocarbures très volatils, représentent 13 %.

L'essence II, absorbée du gaz produit entre 360° et 400°.

Couleur : légèrement jaunâtre.

Indice d'iode : 167.

Indice de réfraction : 1,409.

Densité à 15° : 0,7172.

Distillation : elle commence à passer à 43°,

jusqu'à 60°	a passé	13,5 %	90°	54 %
70°	»	31,6 %	100°	61 %
75°	»	38,0 %	110°	67 %
80°	»	45,1 %	à 115° fin	avec 71 %

le 6,5 % se décondense dans l'appareil, le reste : 22,5 %, représente les pertes.

Le distillat a été recueilli en deux fractions :

(1) Dans toutes les déterminations optiques qui suivent l'indice de réfraction a été mesuré en lumière monochromatique, au moyen de la flamme de Sodium.

1^{re} jusqu'à 80°, 2° audessus. Dans chaque fraction on a déterminé les mêmes caractéristiques que pour l'essence brute.

	FRACTION : 1.	FRACTION : 2.
Couleur :	presque incolore	légèrement jaunâtre,
Indice d'iode :	184,	150,
Indice de réfraction :	1,3923,	1,4182,
Densité à 15° :	0,6998.	0,7534.

L'Essence III, absorbée du gaz, produit entre 400° et 460°.

Couleur : jaunâtre.

Indice d'iode : 161,

Indice de réfraction à 25° : 1,4054,

Densité à 15° : 0,7208.

La distillation fractionnée de 90 cc. d'essence a fourni :

	cc.	%
Début à 35°, jusqu'à 50°.....	3,8	4,2
» 55°.....	7,5	8,2
» 60°.....	13,8	15,3
» 65°.....	19,8	20,0
» 70°.....	24,8	27,5
» 75°.....	29,8	33,1
» 80°.....	34,3	38,1
» 85°.....	39,4	44,2
» 90°.....	44,8	49,8
» 95°.....	50,8	56,4
» 100°.....	56,3	62,5
» 105°.....	60,8	67,5
» 110°.....	65,3	72,5
» 115°.....	68,3	75,9
» 120°.....	70,8	78,7
» 125°.....	73,3	81,4
» 133°.....	75,0	82,2

Il se recondense 2,3 %, les pertes sont donc de 15 %. Voici les propriétés des fractions :

Fraction :	35-60°	60-80°	80-100°	100-125°	125-135°
		très faibl ^t			
Couleur.....	incolore	jaunâtre	jaunâtre	jaune clair	jaune clair
Indice d'iode :	192	170	149	143	112
Indice de réfr.					
à 25°	1,3826	1,3952	1,4145	1,4300	1,4405
Densité à 15°..	0,6783	0,7030	0,7436	0,7743	0,7914

L'essence IV absorbée du gaz produit entre 460° et 500°, a les caractères suivants :

Couleur : jaune pâle,
Indice d'iode : 124,
Indice de réfraction : 1,4213,
Densité à 15° : 0,7546.

La distillation qui commence à 35°, donne :

jusqu'à 55°....	2,8 %	jusqu'à 95°....	46,3 %
» 60°....	4,6 %	» 100°....	54,6 %
» 65°....	9,3 %	» 105°....	59,0 %
» 70°....	13,0 %	» 110°....	64,8 %
» 75°....	16,0 %	» 115°....	70,5 %
» 80°....	22,2 %	» 120°....	74,0 %
» 85°....	28,3 %	» 125°....	77,7 %
» 90°....	38,0 %	à 132° fin avec	81,5 %

Le condensat représente 4,5 %, les pertes 14 %.
Le distillat a été fractionné en quatre parties : jusqu'à 80°, de 80° à 100°, de 100° à 120° et de 120° à 132°.

Voici leurs caractéristiques :

Fraction :	35°-80°	80°-100°	100°-120°	120°-132°
Couleur.....	jaunâtre	jaunâtre	jaune clair	jaune clair
Indice d'iode..	155	122	110	101
Indice de réfr.				
à 25°	1,4010	1,4282	1,4401	1,4455
Densité à 15°..	0,7128	0,7689	0,7899	0,7979

Toutes ces essences et leurs fractions, possèdent un indice d'iode élevé, elles sont composées en grande partie par des hydrocarbures non-saturés. Pour enlever ces composés, les essences furent traitées par l'acide sulfurique de la manière suivante : on ajoute à l'essence étudiée, contenue dans une éprouvette graduée, bouchée à l'émeri, le double de son volume de H^2SO^4 à 80 %, on agite et laisse reposer, puis on décante la couche inférieure d'acide avec les composés absorbés et lave l'essence.

Mais, les pourcentages trouvés, comparés avec ceux qui sont calculés d'après les indices d'iode, diffèrent beaucoup ; il n'est pas douteux, que l'acide sulfurique à 80 %, n'enlève pas tous les composés non-saturés.

L'examen d'indices de réfraction montre, qu'ils ne correspondent pas à la seule présence d'hydrocarbures aliphatiques. Pour nous en assurer, nous avons soumis à la nitration une partie des fractions de l'essence III et de l'essence IV. Il s'est formé dans chaque cas, aiguilles jaunes qui essorées et séchées, ont les points de fusion de 70° et 69° . Elles correspondent au dinitro 2,4 toluène, qui fond à 70° .

C'est la fraction 100°-120°, de l'essence IV, qui fournit le plus de cristaux, le pourcentage du toluène, en volume, correspondant à la quantité des cristaux recueillis est de 7.2 % d'essence.

La présence du benzène, n'a pas été démontrée. Ensuite, toutes les fractions furent traitées par le mélange de l'acide sulfurique à 100 %, avec P^2O^5 , (100 cc. de H^2SO^4 , de $d = 1,84$ et 30 gr. de P^2O^5), lequel d'après Kattwinkel (1), devrait enlever tous les

(1) Br. Chem. 8. 533 (1927).

hydrocarbures non-saturés et aromatiques sans toucher aux autres. Après ce traitement, on a déterminé les densités et les indices de réfraction et essayé la distillation de chaque fraction. Or, on constate, que d'un côté, les indices de réfraction et les densités s'accroissent fortement et d'autre côté à la distillation les essences qui passaient toutes avant 135° , distillent après ce traitement jusqu'au dessus de 200° . Ceci prouve que sous l'action de l'acide sulfu-

Conclusions

Les essences absorbées par le charbon actif, du gaz de la distillation à basse température du lignite, passant jusqu'à 450° , se différencient peu entre elles; celle qui est recueillie pendant le chauffage du lignite à 450° - 500° , est plus lourde que les autres et contient un pourcentage notable du toluène, qui a été identifié par son dérivé dinitré.

Toutes ces essences contiennent une forte proportion des composés non-saturés, l'essence IV provenant du gaz passant dans intervalle de 450° et 500° en contient le moins ; le reste peut être considéré comme étant composé d'un mélange des hydrocarbures aliphatiques saturés, du pentane à l'octane, leurs constantes physiques s'en approchant en effet.

ETUDES DE GOUDRONS

Nous avons effectué sur chaque portion de goudron, les opérations suivantes :

1. Déshydratation.

2. Essais physico-chimiques : mesure de la densité et viscosité.
3. Séparation des bases.
4. Distillation.
5. Déphénolage de chaque portion et l'étude de phénols.
6. Déparaffinage de la portion $> 300^{\circ}$.
7. Fractionnement des hydrocarbures neutres.
8. Etude de chaque fraction.

1° *Deshydratation* : chaque goudron après une décantation soignée de l'eau, fut deshydraté au moyen du sel marin. Sur les goudrons ainsi préparés on a déterminé les densités et les viscosités.

2° *Les densités*, mesurées par la méthode du flacon à 24° , sont les suivantes :

Goudron :	I	II	III	IV	V
recueilli dans					
interv. . . .	$< 360^{\circ}$	$360-400^{\circ}$	$400-430^{\circ}$	$430-460^{\circ}$	$460-500^{\circ}$
densité à 24° .	0.9700	0.9811	1.0031	1.0306	1.0741
recalculée					
pour 15°	0.9754	0.9865	1.0085	1.0360	1.0795

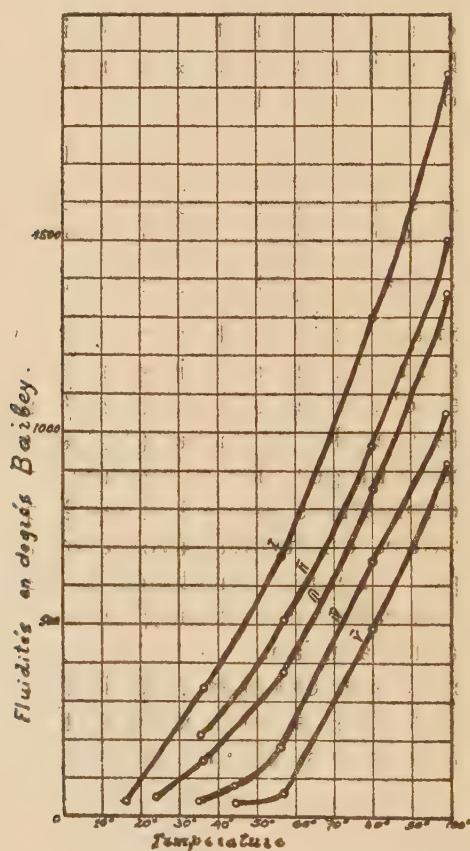
Les Viscosités, ont été déterminés à l'aide de viscosimètre Baume-Vigneron, qui permet de trouver la viscosité absolue η , en dynes par cm^2 , aussi bien que la fluidité F, en degrés Barbey (d'où on peut passer aux degrés d'Engler, par la formule de Robert).

Les déterminations ont été faites à quatre ou cinq températures différentes, avec comme liquide thermostatique : l'éther, l'acétone, le benzène et l'eau et dans un cas avec le mélange éther + eau, et à la température ambiante.

Le tableau ci-dessous et le graphique nous donnent les résultats. Les valeurs des viscosités absolues, ne sont qu'approchées, les densités correspondant

aux différentes températures n'étant pas mesurées expérimentalement, mais calculées.

Goudron	Température	16°	24°	36°	44°	57°	80°	100°
I	η	1.211	—	0.0859	—	0.0475	0.0351	0.0231
	F	39	—	332	—	682	1294	1942
II	η	—	—	0.2139	—	0.0904	0.0473	0.0297
	F	—	—	219	—	517	971	1503
III	η	—	0.9630	0.3287	—	0.1257	0.0558	0.0202
	F	—	50.5	147	—	378	859	1372
IV	η	—	—	1.1770	0.5925	0.2735	0.0726	0.0455
	F	—	—	42	83.5	179	668	1050
V	η	—	—	—	1.4018	0.8216	0.1031	0.0577
	F	—	—	—	36.5	62	490	919



3° *Bases.* — Elles ont été séparées par l'acide chlorhydrique dilué. Les solutions acides traitées par la soude jusqu'à alcalinité nette libèrent les bases organiques que l'on a extrait à l'éther.

Chaque goudron en renferme environ 0,2-0,3 % ce qui n'a pas permis leur étude plus approfondie. Toutes ces bases sont assez fortement colorées et possèdent l'odeur caractéristique de queue de distillation de la pyridine, elles contiennent donc probablement en outre de la pyridine ses homologues supérieurs.

4° *Distillation.* — Les goudrons lavés et déshydratés soumis à la distillation ordinaire, jusqu'à la température de 300°, et le reste soumis à un entraînement à la vapeur d'eau, ont fourni quatre fractions : 1°, jusqu'à 200° ; 2°, de 200°-250° ; 3° de 250°-300° et 4° au-dessus de 300°. Le résidu de la distillation se présente sous forme du brai, cokefié partiellement. Les pertes à la distillation ont été assez faibles.

Les premières fractions < 200°, sont légèrement colorées, mais foncent assez vite, les autres sont rouge rubis, celle au-dessus de 300° est solide à la température ordinaire.

Le tableau ci-dessous nous donne les résultats de la distillation.

Fraction	<200°	200-250°	250-300°	>300°	résidu
Goudron	P o u r c e n t e n p o i d s				
I (< 360°) ..	7	10.7	16.3	55.7	9.3
II (360-400°).	6.5	11.3	13.9	60	8.8
III (400-430°)	6.4	10	12.7	58.6	12
IV (430-460°)	5.2	8.8	13	59.2	13.2
V (460-500°).	4.1	7.2	11.8	64.4	11.8

5° *Le déphénolage* a été effectué en traitant chaque fraction par la soude diluée à 15 % ; c'est la concentration qui convient le mieux pour éviter la formation des émulsions. A cet effet on agite les huiles dans un décanteur avec une quantité convenable de soude, jusqu'à ce qu'une nouvelle portion de la soude n'enlève plus rien. La fraction au-dessus de 300°, a été d'abord chauffée légèrement pour la rendre fluide et traitée par la soude aussi légèrement chauffée. Malgré toutes ces précautions la séparation des phénols pour les fractions supérieures a été difficile.

Les phénols furent décantés de la couche surnageante, et les huiles furent lavées à l'eau, pesées et leur volume fut mesuré ; ainsi on connaît le % des phénols, dans chaque fraction.

Le tableau suivant nous donne ces pourcentages :

Frac- tion · Gou- dron	< 200°		200-250°		250-300°		> 300°		Total	
	vol. o/o	poids o/o	vol. o/o	poids o/o	vol. o/o	poids o/o	vol. o/o	poids o/o	a) (1) o/o	b) o/o
I	8.5	10.3	26.0	43.0	27.6	31.4	—	22.2	25.8	23.3
II	10.0	13.0	37.6	45.5	37.8	38.1	—	25.0	37.8	33.1
III	10.4	12.5	42.4	47.7	38.2	43.7	30.4	31.7	33.9	30.0
IV	9.5	14.3	40.4	45.7	38.1	43.2	20.6	24.4	29.0	24.8
V	10.0	17.0	36.1	42.8	32.7	34.7	33.8	37.1	36.4	32.6

L'examen de ce tableau nous montre que c'est le goudron I, qui contient le moins de corps soluble dans la soude, puis leur quantité forte dans le II.,

- (1) a) = % en poids de la portion liquide ;
b) = % en poids du goudron brut.

décroit jusqu'au IV°; le V en contient presque autant que le II, surtout dans des fractions supérieures à 300°, donc probablement les phénols supérieurs. D'autre part on aperçoit que c'est la fraction 200°-250°, dans tous les goudrons, qui en contient le plus grand pourcentage.

Etude des phénols

Pour libérer les phénols, les phénates furent acidulés par HCl ; la majeure partie des phénols tombe au fond sous forme d'une masse épaisse, noirâtre, l'autre partie surnage la solution. On les décante ; l'extrait à l'éther est lavé à l'eau ; on chasse l'éther et on soumet les phénols à la distillation fractionnée. On trouve à côté des phénols proprement dits, les autres corps comme les acides, les « résinols » ayant à la fois les propriétés des phénols et des résines, des corps insolubles même dans la soude, mais se dissolvant dans les phénates, passant seulement au-dessus de 250°. La portion < 250° ne contient que des traces (0,066 %) d'acides solubles dans le carbonate de Na.

Le tableau ci-dessous, nous donne le résultat du fractionnement et les propriétés physiques des fractions :

Fraction	gr.	%	d_{21}	n_D^{21}
185°-195°.....	11	2.1	1.0327	1.5260
195°-200°.....	8	1.5	1.0393	1.5387
200°-205°.....	25	4.8	1.0382	1.5392
205°-210°.....	32	6.1	1.0282	1.5377
210°-215°.....	20	3.8	1.0254	1.5364
215°-220°.....	16.5	3.2	1.0202	1.5332
220°-230°.....	26.5	5.1	1.0182	1.5339
230°-250°.....	42	8.1	1.0285	1.5350

Réactions colorées. — Chaque fraction des phénols en solution aqueuse fut traitée par différents réactifs donnant les colorations caractéristiques : Voici les résultats :

Fraction	FeCl ³	NH ³ +eau de Br	NH ³ + Ca(OCl) ²	Eau de Br
1.	Violette	Bleue	Bleue	Pté blanc
2.	Bleue viol.	Bleue verdâtre	»	»
3.	Bleue	»	Bleue verte	»
4.	Verte bleuâtre	Verdâtre	Verte bleuâtre	»
5.	Verte	»	Verte	»
6.	»	Brune	Verte brune	»
7.	»	—	—	»
8.	»	—	—	»

D'après leurs propriétés, on peut conclure que les fractions 1-7, sont composées des crésols et xylénols. L'essai de leur identification par la condensation avec l'isocyanate de phényle n'a pas donné de résultat positif : les cristaux obtenus étaient composés de la dyphényle-urée.

6° *Le déparaffinage* des goudrons fut effectué sur les portions recueillies au-dessus de 300°, à l'aide de l'acétone. Pour cet effet les huiles furent légèrement chauffées (vers 40°-45°), pour les fondre, puis traitées par environ le double de leur volume d'acétone, agitées et filtrées sur un filtre de Büchner ; les boues paraffiniques ainsi obtenues furent lavées à l'acétone puis la paraffine séchée.

Le filtrat fut débarrassé de l'acétone par distillation et joint aux autres portions d'huile pour la rectification.

Le tableau suivant nous donne les résultats :

Goudron :	I	II	III	IV	V
Paraffine % dans la portion					
>300° déphénolé.....	9.3	8.5	8.6	6.1	4
Paraffine % du goudron.....	3.72	3.14	3.28	2.48	1.35
P. F. de la paraffine.....	38°	47°	50°	48°	39°

Toutes ces paraffines sont d'une couleur gris jaunâtre, elles contiennent des traces d'huile de paraffine.

7^a Fractionnement des hydrocarbures.

Les huiles après leur déphénolage et déparaffinage, ont été soumises dans un appareil à colonne, à un fractionnement, pour chaque goudron séparément.

On a recueilli les fractions :

1^{re} : < 125° ; 2° : 125°-150° ; 3° : 150°-175° ; 4° : 175°-200° ; 5° : 200°-230° ; 6° : 230°-260° ; 7° : 260°-300° ; 8° : > 300°.

Le tableau suivant nous donne les pourcentages des fractions pour chaque goudron (% en volume de la portion totale, neutre, déparaffinée).

F R A C T I O N S

Goudron	1	2	3	4	5	6	7	8
I	2.4	4.3	6.5	9.2	7.5	12.8	21.2	36.0
II	1.6	3.7	4.4	6.4	9.0	10.4	18.8	45.7
III	2.1	4.2	4.5	6.1	6.2	11.4	18.7	46.8
IV	2.2	3.5	4.5	5.8	6.5	9.5	20.0	48.0
V	1.1	2.3	2.8	5.1	8.0	11.3	19.4	50.0

Les résidus se présentent sous forme de brais bien compacts. Leurs points de fusion déterminés par la méthode de Kraemer-Sarnov sont les suivants :

Goudron :	I	II	III	IV	V
Brai % du goudron	4.18	6.5	5.16	6.3	6.0
P. F.	84°	107°	99°	100°	110°

8° Etude des huiles neutres.

Sur chaque fraction des huiles on a effectué les déterminations suivantes : densité, indice de réfraction et indice d'iode résumées dans le tableau suivant.

L'examen de ce tableau nous montre, que les densités et les indices de réfraction de fractions sont assez élevés ; elles renferment probablement des hydrocarbures aromatiques ; d'autre part on remarque, que les densités et indices de réfraction pour les mêmes fractions sont d'autant plus élevés, qu'elles proviennent de goudrons recueillis dans des intervalles des températures plus hauts, le % des aromatiques doit donc également croître.

Par contre, les indices d'iode vont en décroissant, donc les pourcentages des hydrocarbures non-saturés décroissent aussi.

Pour identifier les carbures aromatiques, les fractions $< 125^{\circ}$ et $125^{\circ}-150^{\circ}$, ont été soumises à l'action de l'acide azotique fumant, puis du mélange sulfonitrique et les produits de nitration cristallisés furent purifiés par l'alcool à chaud. Leur point de fusion, aussi bien pour les fractions $< 125^{\circ}$, que pour $125^{\circ}-150^{\circ}$, furent trouvés égaux à 176° , ce sont donc les dérivés trinitrés du *meta-xylène*.

Au point de vue quantitatif, c'est dans le goudron obtenu dans l'intervalle $\blacksquare \rightarrow 360$, qu'on trouve le plus des essences légères, et dans le dernier goudron ($460^{\circ}-500^{\circ}$) le moins.

Le Goudron intégral, contiendrait les pourcentages calculés suivants des différents composants en poids :

Bases : 0.3 %

Paraffine : 2.95 %
Phénols : 27.88 (1).
Huile neutre : 52.63 %, dont :
huile légère < 200° : 9.68 %
huile moyenne 200°-300° : 19.53 %
huile lourde : 23.42 %
résidu de la distillation (brai) : 16.54 %.

(1) Les phénols ayant été extraits après la distillation du goudron, leur % est trouvé trop faible, puisqu'il est possible qu'une partie des corps phénoliques susceptibles d'être dissous dans la soude, soit transformée en résidu de la distillation.

CHAPITRE II

DISTILLATION A BASSE TEMPERATURE DU LIGNITE « FIRLEY »

Nous avons étudié la distillation à basse température, d'un lignite polonais provenant de la mine « Firley » à Zatom Nowy.

On a employé ce lignite soit sous forme des briquettes, soit à l'état brut. C'est un lignite assez jeune, de la formation miocénique (1) ; à l'état brut il se présente sous forme de fragments d'aspect terreux, brun clair, parmi lesquels se trouvent des morceaux de lignite, qui gardent encore le dessin en couches feuilletées et même la structure fibreuse du bois.

L'analyse de ce lignite a donné :

	Lignite brut	Lignite briqueté
Matières volatiles	54.32 %	53.16 %
Cendres	11.72 %	17.86 %
Humidité	44.80 %	17.19 %
Coke	45.68 %	46.84 %
Soufre total	2.62 %	—

(1) D'après les renseignements de l'Institut Géologique d'Etat à Varsovie.

Ces chiffres s'accordent assez bien avec les résultats trouvés dans le laboratoire de « Landwirtschaftliches Institut der Technischen Hochschule », à Gdansk :

Humidité : 47.76

Cendres : 12,73 %, dont
2,07 % sous forme de sable.

P.C.S., pour 1 kg de lignite séché à l'air : 4.315 cal.

P.C.I., utilisable : 4.022 cal.

La distillation a été effectuée dans l'appareil, qui nous a déjà servi. Il a été légèrement modifié à cause de la viscosité plus grande du goudron de « Firley » ; le réfrigérant métallique est alimenté à l'eau chaude, et le décanteur est surmonté d'un réfrigérant à reflux.

La *marche des opérations*, est la même également, mais les charges sont plus petites : 2 ou 3 kg. le lignite de « Firley » étant moins dense.

On a recueilli cinq fractions de goudron :

1^{re} jusqu'à 400°

2° de 400° à 430°

3° de 430° à 460°

4° de 460° à 490°

5° de 490° jusqu'à la fin c. a. d. environ à 535°

Le gaz épuré pour se désessencier traverse une des quatre cellules à charbon actif, suivant la température, ainsi par le :

1^{er} absorbeur passe le gaz jusqu'au 370°

2° » » de 370°-420°

3° » » de 420°-470°

4° » » de 470° jusqu'à la

fin.

RESULTATS

Nous avons distillé 50 kg. du lignite, dont 33 kg. sous forme de briquettes et 17 kg. à l'état brut. La distillation a fourni, comme précédemment :

- 1° de l'eau,
- 2° du goudron,
- 3° du semi-coke,
- 4° des gaz, et
- 5° des essences.

I. EAU

L'eau a trois origines : a) eau du générateur de vapeur, b) eau hygroscopique, c) eau formée chimiquement.

Elle a une couleur rouge sale et une odeur forte désagréable. Dosage d' NH^3 , effectué dans un appareil Schlöesing a donné : 0,075 NH^3 % de lignite.

2. GOUDRON

Le *goudron*, apparaît dans le condenseur vers 345°-355°, et se dégage en quantité assez forte même au-dessus de 500°.

Le rendement en goudron à partir du lignite briqueté est plus faible qu'à partir du lignite cru. Le lignite briqueté donne en moyenne : 6,32 % de goudron et le lignite cru : 8,48 %.

Cette différence s'accroît encore davantage, si on compare les chiffres correspondants à la substance sèche, on obtient ainsi :

- pour le lignite brut : 15.36 %.
- pour le lignite briqueté : 7.63 %.

La différence du rendement en goudron s'explique par le fait, que le lignite briqueté pendant le séchage précédant le briquetage (1), subit une oxydation partielle, qui provoque la diminution du rendement en goudron, comme l'ont démontré Fischer, Schröder et Schellenberg (2).

Les pourcentages du goudron recueillis dans les mêmes intervalles de températures diffèrent assez d'un essai à l'autre, la cause réside dans le fait, que le goudron se solidifie facilement et il est difficile de régler la température dans le réfrigérant de façon à l'avoir assez fluide et sans pertes par entraînement.

Ce goudron est nettement différent de celui du lignite « Gustaw », il est beaucoup plus clair, solide à la température ordinaire, se décante facilement de l'eau et tous ses fractions sont moins denses que l'eau.

Le tableau ci-dessous nous donne les valeurs numériques pour les fractions particulières.

GOUDRON	I	II	III	IV	V
Intervalle de t. :	<400°	400-430°	430-460	460-990°	>490°
<i>Lignite brut :</i>					
Poids gr./kg	18.5	23.16	15.5	11.16	16.5
% du goudr. total	21.81	27.3	18.27	13.15	19.49
<i>Lignite briqueté :</i>					
Poids gr./kg	12.75	16.56	12.15	9.07	12.67
% du goudr. total	20.16	26.20	19.23	14.36	20.05

On aperçoit que le maximum du goudron correspond à l'intervalle de 400°-430°.

(1) Le séchage s'effectue dans le séchoir tournant du système Büttner, le briquetage se fait sans aucun agglomérant.

(2) Br. Ch. t. 2, p. 52-58.

ETUDE DU GOUDRON

Les goudrons recueillis dans des intervalles de température indiqués, ont été soumis aux opérations dans l'ordre qui suit :

1. Déshydratation.
2. Mesure des caractéristiques physico-chimiques : densité, viscosité et point de solidification.
3. Séparation des bases et leur étude.
4. Déphénolage et étude des phénols.
5. Distillation.
6. Déparaffinage.
7. Fractionnement des huiles neutres.
8. Etude des fractions.

1° *Déshydratation.*

Les goudrons décantés soigneusement de l'eau au cours de la distillation du lignite, bien que paraissant anhydres, contiennent en réalité des quantités notables d'eau variant de 2 à 6 %.

Pour enlever cette eau, on a placé les goudrons à l'étuve chauffée modérément de façon à faciliter la séparation, mais sans entraîner de pertes par volatilisation des portions légères.

Les goudrons ont été ensuite transvasés dans les décanteurs préalablement chauffés, et l'eau rassemblée au fond décantée.

2° Les *essais physico-chimiques*, ont été effectués sur les goudrons ainsi déshydratés ; les densités mesurées par la méthode du flacon à la température de 50° ; les viscosités mesurées à l'aide du viscosimètre d'Engler ; les points de solidification déter-

minés par la méthode du thermomètre tournant, dite galicienne (1).

Le tableau ci-dessous nous donne les valeurs de ces caractéristiques :

GOUDRON.	I	II	III	IV	V
Intervalle de t.	<400°	400-430°	430-460°	460-490°	>490°
d ₅₀	0.9500	0.9512	0.9540	0.9554	0.9540
E ₅₀	1.577	1.65	1.57	1.55	1.55
Point de solid.	37	35-36	36-37	36	35

On voit qu'au point de vue des propriétés physiques, tous ces goudrons sont peu différents.

3° Bases.

Pour enlever les bases des goudrons, on les chauffe doucement, de façon à les fondre, puis on les traite par HCl dilué ; la décantation faite on répète le traitement.

A cause de la faible quantité des bases, toutes ces solutions acides sont réunies et les bases sont déplacées par NaOH diluée puis extraites par l'éther. La solution étherée est séchée puis l'éther chassé. On obtient ainsi seulement 7 cc. c. à d. environ 0.3 % du goudron, d'un liquide brun à forte odeur de bases pyridiques. Sa densité à 21° = 0.9509.

Par distillation on obtient des fractions ayant les caractéristiques suivantes :

(1) Holde, Huiles et graisses. p. 356.

Fraction	Intervalle de t.	cc.	%	d ₂₁	n _D ²¹
1.	110°-160°	3/4	11	—	—
2.	160°-200°	2	30	0.9371	1.5012
3.	200°-290°	2.5	36	1.0055	1.5485
Résidu			23		

La première fraction a l'odeur nette des bases pyridiques ; dans la seconde fraction on remarque, que le thermomètre se fixe un moment à 182°, température voisine de T.E. de l'aniline.

On voit ainsi que la proportion des bases passant à la distillation dans l'intervalle correspondant à la pyridine, aux picolines et lutidines est faible, ce sont les bases à haut point d'ébullition qui prédominent.

4° Phénols.

Les goudrons après avoir été lavés à l'eau, pour enlever les traces d'HCl, ont été de nouveau mis à l'étuve, chauffée vers 50° de façon à les rendre fluides ; puis on les a traités par la lessive de soude à 15 %, chauffée préalablement. C'est cette concentration qui conviendrait le mieux pour la séparation des phénols (1).

Mais même cette concentration n'a pas permis d'éviter la formation d'émulsions stables, lesquelles se forment surtout lorsque, après avoir répété trois fois le traitement par la soude, on procède aux lavages des portions neutres, pour les débarrasser de l'alcali restant. Les goudrons émulsionnés ont une consistance butyreuse et même mis à l'étuve chauffée

(1) D'après les travaux de Fr. Greenbaum, Oesterr. Chem. Zeitung, t.26, p.147.

fée doucement, ne fondent pas. Pour enlever l'eau restante, il fallait placer le goudron dans un ballon à distillation et chauffer jusqu'à l'ébullition. Les fractions légères entraînées par un peu d'eau sont décantées et remises dans le ballon, où, après le refroidissement, l'eau se rassemble. L'opération répétée deux fois permet d'enlever l'eau totalement. Voici le tableau donnant les pourcentages en poids des phénols dans différents goudrons. (Pourcentages calculés par diminution du poids du goudron après son traitement à la soude.)

GOUDRON	I	II	III	IV	V
Interv. de t.	<400°	400-430°	430-460°	460-490°	490-535°
Phénols % du goudron	25.3	29.2	28.3	26.7	26.4

Les solutions sodiques furent traitées par HCl dilué pour éviter la polymérisation des phénols. Les phénols ainsi libérés sous forme d'une masse noire très épaisse, tombent au fond. On les décante et on extrait à l'éther les eaux-mères. Les solutions éthérées furent séchées, puis l'éther séparé par distillation et les phénols restant soumis à la distillation. A partir de 428 gr. des phénols on obtient jusqu'à 250° — 187 gr., c'est-à-dire 43.7 %.

Le reste de 241 gr., c'est-à-dire 56.3 %, a été décomposé par la méthode de M. Mailhe (1), en présence du ZnCl_2 , comme catalyseur.

La portion < 250°, en vue de sa désodorisation et désulfuration, a été chauffée pendant trois jours avec 10 % du SnCl_2 (2).

(1) J. U. G., 1929, p. 103.

(2) A. Mailhe, J. U. G., 1927, p. 104.

Les phénols ainsi purifiés sont beaucoup plus clairs, leur odeur est améliorée et la densité est tombée de 1.0211 à 1.0169. On les a fractionnés en huit portions.

Le tableau ci-dessous consigne les résultats obtenus :

Fraction	Intervalle de t.	% vol.	d ₂₁	n _D ²¹
1.	190°-195°	1.5	---	1.5090
2.	195°-200°	3.0	1.0093	1.5198
3.	200°-205°	9.5	1.0207	1.5291
4.	205°-210°	11.7	1.0242	1.5312
5.	210°-215°	17.8	1.0227	1.5315
6.	215°-220°	11.2	1.0206	1.5312
7.	220°-230°	18.5	1.0165	1.5306
8.	230°-250°	21.0	1.0153	1.5303

il reste : 5.8

D'après ce tableau on voit, que la fraction correspondante au phénol C^6H^5OH , n'existe pas, celle au crésols est petite, la majorité correspond aux xylénols. Toutes les densités et indices de réfraction sont plus faibles, que celle des phénols passant entre les limites de température correspondantes. Il est possible donc, qu'ils renferment des traces des hydrocarbures neutres, qu'il est très difficile de séparer.

Toutes ces fractions donnent les réactions colorées, caractéristiques pour les crésols et xylénols avec du $FeCl^3$, l'eau de Br et $Ca(ClO)^2$. L'essai de leur identification par transformation en phényl-urethanes par condensation avec l'isocyanate de phényle,

fut négatif, les cristaux obtenus fondaient vers 235° p. de fusion de la diphénylurée.

5° Distillation et déparaffinage.

Tous les goudrons, ainsi débarrassés de leurs constituants basiques et acides, ont été distillés jusqu'à la temp. de 250° à la pression ordinaire, puis sous pression réduite jusqu'à la fin. Le résidu de la distillation constitue le brai, sauf le cas du goudron I où la distillation trop poussée a laissé un résidu cokefié. Les points de fusion de ces brais furent déterminés par la méthode Kraemer-Sarnov.

C'est sur cette portion d'huile neutre distillée sous pression réduite, que fut effectuée la séparation de la paraffine, de la même façon, que pour l'huile de lignite « Gustaw ».

La paraffine ainsi obtenue, séchée, se présente sous forme de paillettes, brillantes, légèrement grisâtres.

Les huiles dissoutes dans l'acétone sont débarrassées du solvant par distillation et jointes à la portion <250° pour le fractionnement ultérieur. Le tableau suivant nous donne les % des brais de la paraffine, ainsi que leurs points de fusion :

GOUDRON	I	II	III	IV	V
Brai % du goudron....	14.06	25.4	26.3	21.3	17.4
P. F.	—	66°	99°	103°	97°
Paraffine %	4.47	4.05	4.34	5.4	7.0
P. F.	—	—	55°	—	54°

Le manque de régularité dans les quantités du brai obtenu est dû probablement au fait qu'il est quasi impossible de pousser la distillation toujours jusqu'au même point.

Le fractionnement des huiles neutres déparaffinées est effectué dans le même appareil qu'avec les huiles de « Gustaw ». La distillation pour tous ces goudrons commence vers 55°-60°, elle a été poussée vers 300°.

Voici, dans le tableau ci-dessous, les % des différentes fractions en volume :

F R A C T I O N :

Goudron	<125°	125-150°	150-175°	175-200°	200-220°	220-250°	250-300°	300°<
.	1.25	1.68	1.87	5.12	6.25	12.5	31.25	40.6
I.	0.8	1.6	4.0	7.2	7.2	14.8	28.8	34.2
II.	1.43	1.12	2.82	6.41	6.66	11.28	26.66	44.1
V.	0.7	1.34	2.68	6.27	4.26	12.3	28.25	42.6
V.	0.6	0.96	2.48	6.35	4.13	10.5	24.8	50.0

Ces fractions ont des propriétés résumées par le tableau ci-après :

GOUDRON I.

	1	2	3	4	5	6	7	8
Fraction	125°	125-150°	150-175°	175-200°	200-230°	230-260°	260-300°	300° →
Intervalle	0.8095	0.8286	0.8380	0.8474	0.8640	0.8805	0.9002	0.9465
d_{21}	1.3695	1.4533	1.4627	1.4705	1.4783	1.4889	1.5023	—
n_D^{20}	102	135	127	124	114	109	92	69
Indice d'Iode								

GOUDRON II.

d_{21}	0.8171	0.8280	0.8361	0.8513	0.8688	0.8857	0.9024	0.9558
n_D^{20}	1.4047	1.4533	1.4613	1.4712	1.4831	1.4910	1.5047	—
Indice d'Iode	115	126	122	112	104	95	79	69

GOUDRON III.

d_{21}	0.8105	0.8242	0.8378	0.8560	0.8739	0.8906	0.9078	0.9630
n_D^{20}	1.3737	1.4424	1.4621	1.4739	1.4831	1.4947	1.5084	—
Indice d'Iode	85	128	129	122	105	102	92	86

GOUDRON IV.

d_{21}	0.8109	0.8198	0.8346	0.8488	0.8691	0.8888	0.9142	0.9571
n_D^{20}	1.3898	1.4475	1.4600	1.4689	1.4796	1.4915	1.5062	—
Indice d'Iode	110	136	126	120	117	111	101	89

GOUDRON V.

d_{21}	0.8109	0.8277	0.8372	0.8511	0.8520	0.8905	0.9127	0.9729
n_D^{20}	1.4021	1.4504	1.4616	1.4713	1.4835	1.4943	1.5094	—
Indice d'Iode	111	129	130	118	116	112	107	98

Si on examine ces tableaux, on remarque que les différences entre fractions tant au point qualitatif, que quantitatif sont beaucoup moins accentuées, que dans le cas du goudron « Gustaw ». Néanmoins, on constate encore ce fait, que les goudrons obtenus dans des intervalles plus hauts contiennent plus de fractions passant au-dessus de 300°.

Toutes ces fractions sont plus lourdes, et ont des indices d'Iode plus élevés, que les fractions correspondantes dérivant du goudron « Gustaw », elles sont donc plus riches en hydrocarbures incomplets.

La nitration des fractions < 125° et 125°-150°, a démontré la présence du *méta-xylène*, par identification de son dérivé trinitré.

Goudron intégral.

Il contient en poids les pourcentages suivants de différents constituants.

bases	0.3 %
phénols	27.62 %
paraffine	4.95 %
huile neutre	46.13 %
brai	21. %

L'huile neutre, contient les fractions suivantes en volume :

fraction : % en volume :

essence du goudron .. < 150°	2.31
huile solaire 150°-220°	15.11
huile de nettoyage , 220°-250°	12.58
gas-oil 250°-300°	28.10
huile lourde > 300°	42.10

En somme, ce goudron se caractérise par une teneur normale en phénols ; il est assez riche en paraffine. La portion neutre contient peu d'hydrocarbures légers et à la distillation elle laisse beaucoup de brai comme résidu.

SEMI-COKE

Le semi-coke, du lignite et très poussiéreux ; il contient quelquefois des fragments ressemblant au charbon de bois.

Le rendement en semi-coke est assez constant, variant de 49.25 % à 50.85 %, avec 50.13 % comme moyenne pour le lignite briqueté, et de 36.8 % à 39.0 % avec moyenne de 37.6 %, pour le lignite brut.

Il est riche en matières volatiles, leur teneur est de 29.19 % en moyenne, pour le lignite briqueté, et de 30.60 % pour le lignite brut ; le pourcentage de cendres est de 29.36 % et 14.75 % respectivement.

Ce semi-coke est aussi assez sulfureux, il contient 4.18 du S. total (dosage fait par la méthode d'Eschka).

Le tableau suivant nous donne le résultat de quelques analyses :

Distillation N°	Lignite	% du semi-coke	Mat. Vol.	Cendres
4.	briqueté	51.50	32.04	33.48
8.	»	50.33	28.00	28.68
11.	»	50.02	27.52	25.92
14.	brut	36.80	29.72	14.64
15.	»	37.60	26.40	14.88
17.	»	39.00	31.68	14.72

Le semi-coke bien que contenant encore beaucoup de matières volatiles, n'engendre plus de goudron, il se dégage seulement du gaz, lorsqu'on le chauffe longtemps à $t \geq 550^\circ$.

Gaz

Il est difficile d'observer le début du dégagement du gaz. Néanmoins, par simple chauffage du lignite brut dans un ballon plongé dans un bain-marie et chauffé environ à 90° , on observe le dégagement du gaz qui trouble l'eau de chaux, l'analyse du CO_2 , y décèle 5 % CO_2 c. à d. plus qu'il ne peut y en avoir dans l'air. On peut admettre qu'à partir de 250° le dégagement du gaz devient régulier. Le rendement en gaz dépend beaucoup de la température à laquelle on chauffe ; en effet comme dans le cas du lignite « Gustaw », c'est à la fin de la distillation au-dessus de 500° , qu'on a le maximum du dégagement gazeux. En moyenne cette quantité est de 100 litres par kg. du lignite briqueté et de 80 litres par kg. du lignite brut, mais le gaz contenant une forte proportion d'air (on aspire assez fortement pour compenser les pertes de charge), ces chiffres se réduisent à 80 l. et 64 l. respectivement.

La température du four et le volume du gaz sont notées toutes les 10 minutes.

Exemple :

Distillation n°.....	6.		12.	
Lignite	briqueté		brut	
Temps en m.	Températ.	gaz l./kg.	Températ.	gaz l. / g.
30.....	—	—	45°	0.
40.....	100°	—	—	—
50.....	145°	1.5	115°	0.5
60.....	195°	2.8	150°	1.

70.....	235°	3.5	180°	1.5
80.....	255°	4.3	205°	2.
90.....	280°	5	225°	2.7
100.....	285°	8	—	—
110.....	295°	7	250°	4
120.....	305°	8.2	265°	4.5
130.....	315°	10.3	275°	5.5
140.....	330°	14	285°	6.5
150.....	355°	20	295°	8
160.....	370°	25	305°	9
170.....	380°	28	320°	10.5
180.....	395°	33	330°	12
190.....	410°	38	345°	13
200.....	420°	42	355°	14.5
210.....	430°	47	365°	16.5
220.....	—	—	390°	22.5
230.....	448°	58	—	—
240.....	455°	63	445°	35
250.....	470°	68	475°	47
260.....	490°	74	495°	55
270.....	515°	82	510°	65
280.....	530°	90	527°	75
290.....	—	—	537°	84
300.....	555°	98	545°	87

Le gaz, purifié et desessencié comme précédemment, a donné par l'analyse :

N° d'essai	2	12	13	4	5	10
Quantité l./kg.		87	125	95	80	130
Lignite	B r u t			B r i q u e t é		
L'analyse faite sur (1) ..	Totalité			totl.		
Température atteinte ..	535°	545°	575°	535°	520°	560°
CO ₂ %.....	26.5	31.0	29.6	34.1	42.0	41.6
C _n H _{2n} %.....	1.4	1.0	1.2	0.7	0.7	1.1
O %.....	7.2	5.6	4.5	3.5	3.0	3.5
CO %.....	6.1	7.1	6.4	7.4	7.5	7.2
H %.....	14.3	18.8	26.1	25.4	21.7	19.9
C _n H _{2n+2} %.....	11.0	8.0	6.7	11.0	10.9	11.8
dont absorbable par l'alcool :	0.4	0.6	—	—	—	—
N %.....	33.0	28.1	25.3	17.0	14.0	14.6

(1) Lorsque l'analyse n'est pas faite sur la totalité du gaz, elle est faite sur le volume de gaz que l'on a recueilli jusqu'à la température indiquée.

Si on compare ce tableau avec celui du gaz du « Gustaw », on remarque que : le gaz du « Firley » est beaucoup plus pauvre, contient d'une part un pourcentage élevé de CO^2 (qui provient probablement du fait que ce lignite étant plus jeune il contient davantage d'acides humiques lesquels engendrent par distillation CO^2) ; d'autre part, le pourcentage des hydrocarbures saturés est nettement réduit. On voit aussi, que si on prolonge la distillation jusqu'à la température plus élevée que normalement, le rendement en gaz augmente notablement et alors le gaz s'enrichit surtout en H, c'est le cas par exemple de l'essai N° 13.

Pour étudier le changement de la composition du gaz avec la température, on a prélevé les prises du gaz, soit avant, soit après son passage à travers les absorbeurs.

Voici leur composition (1) :

Gaz avant le passage par les absorbeurs :

Température	230°	280°	330°	400°	475°	535°
Quantité l/kg.	0.7	3.0	9.6	20.9	40	70
CO_2 %.....	20.0	62.6	27.9	18.4	9.3	20.9
C_nH_{2n} %.....	0.8	1.2	16.7	9.0	7.0	3.5
CO %.....	3.6	5.0	31.7	24.3	12.1	7.5
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ % (2)	2.0	2.1	7.3	12.3	8.7	2.5
H %.....	53.6	19.6	6.4	14.2	42.9	53.0
CH_4 %.....	19.6	9.1	9.8	21.6	20.0	12.5

Gaz après le passage par les absorbeurs (1) :

(1) Gaz compté sans air.

(2) Ce chiffre ne représente que la quantité du gaz absorbé par alcool à 96°, ce qui ne correspond pas exactement à la quantité des carbures sat, supérieurs.

Température		280°	330°	400°	475°	510°
Quantité l/kg.		1.5	4.1	12	25	67
CO ₂ %		34.2	44.1	30.9	29.2	19.3
C _n H _{2n} %		2.3	0.5	5.0	4.9	2.5
CO %		5.1	28.6	38.6	11.9	4.4
C _n H _{2n+2} %		0.3	1.0	1.0	2.8	2.0
H %		44.4	20.2	17.1	36.7	61.1
CH ₄ %		13.6	5.6	7.4	14.5	10.7

On remarque que les chiffres pour les premiers prélèvements sont faussés par les gaz déjà présents dans l'appareil ; en effet on trouve par exemple au début trop d'H, qui d'ailleurs diminue après.

ESSENCES

Le gaz provenant de la distillation à basse température du lignite « Firley », traverse une des quatre cellules remplies de charbon actif ; les hydrocarbures les plus lourds y sont absorbés.

Le tableau suivant nous montre quelle est cette répartition des hydrocarbures :

Intervalle de tempér...	<370°	370-420°	420-470°	470°<
Augmentation du poids d'absorbant	62 gr.	88 gr.	115 gr.	190 gr.
Condensable (pendant le désessencement) .	7.7 gr.	22.4 gr.	52.2 gr.	102 gr.
% d'essence total	4.17	12.10	28.21	55.13
Gaz non condensable (en poids)	54.3 gr.	65.6 gr.	62.8 gr.	88 gr.

En somme on a récupéré 184,3 gr. de produits légers, qui représentent 5,05 o/o du lignite sec.

Composition du gaz. — Une prise du gaz prélevée pendant le désessencement du charbon du 4^e absorbant a donné à l'analyse :

CO ₂	26.8 %	37.2 %	} sans air
C _n H _{2n}	25.3 %	35.7 %	
O	5.7 %	—	
CO	3.4 %	4.8 %	
H	0.0 %	0.0 %	
C _n H _{2n+2} . . .	15.8 %	22.3 %	
N	23.0 %	—	

Ces essences ont les propriétés physiques suivantes :

Essence	1	2	3	4
d_{21}	0.7698	0.7740	0.7674	0.7672
Ind. de réfr. à 25°	1,4316	1,4311	1,4265	1,4292
Indice d'Iode	109	112	144	135

Elles sont légèrement jaunâtres et possèdent une odeur caractéristique.

La distillation de ces essences donne :

	1	2	3	4
	passe entre			
Début	40° et 130°	40°	36°	38°
60°		2 %	4 %	2 %
65°		4 »	7 »	3 »
70°		10 »	14 »	5 »
75°		14 »	20 »	15 »
80°		22 »	28 »	21 »
85°		30 »	36 »	26 »
90°		36 »	42 »	43 »
95°		40 »	47 »	53 »
100°		48 »	50 »	57 »
105°		54 »	58 »	66 »
110°		62 »	65 »	70 »
115°		68 »	72 »	74 »
120°		74 »	79 »	81 »
125°		78 »	82 »	86 »
130°		84 »	86 »	89 »
135°		—	88 »	91 »
140°		—	92 »	93 »
reste dans le ballon		5 »	4 »	3 »
pertes en hydrocarbures trop volatils		11 »	4 »	4 »

On voit donc que toutes ces essences se ressemblent.

Les essences (sauf la première, vu sa faible quantité) furent fractionnées à l'aide d'une colonne

Vigreux. Voici dans le tableau qui suit les propriétés des fractions :

Essence 2.

Fractions	1	2	3
Intervalle	40-80°	80-100°	100-131°
Densité à 21°	0.6921	0.7610	0.8341
Ind. de réfr. à 26°	1.3997	1.4240	1.4562
Ind. d'Iode	198	134	75

Essence 3.

Fractions	1	2	3	4	5	6
Intervalle	36-70°	70-80°	80-90°	90-105°	105-120°	120-140°
d_{21}	0.6914	0.7175	0.7423	0.7865	0.8207	0.8282
Indice de						
réfr. ..	1.3925	1.4029	1.4147	1.4329	1.4492	1.4585
Ind. d'Iode	202	174	83	102	89	66

Essence 4.

Fract.	1	2	3	4	5	6	7	8
Interv.	38-70°	70-75°	75-85°	85-90°	90-100°	100-110°	110-120°	120-140°
d_{21}	0.6980	0.7152	0.7288	0.7550	0.7732	0.8006	0.8544	0.8174
Ind. der.	1.3995	1.4053	1.4108	1.4227	1.4310	1.4435	1.4516	1.4538
Ind. d'Iode	205	162	178	143	133	112	102	98

L'examen de ces tableaux nous montre que toutes ces essences contiennent beaucoup d'hydrocarbures non saturés, en effet leurs indices d'I sont très élevés. Par nitration (après la séparation des hydrocarbures incomplets par H^2SO^4 à 63 °Be) seulement dans la 3^e fraction de l'essence 2, et dans la 5^e de l'essence 3, on a démontré la présence du *toluène* par son dérivé dinitré fondant à 70°.

Ainsi donc ces essences se composent principalement d'hydrocarbures forméniques et éthyléniques ; la quantité des aromatiques est très faible.

CHAPITRE III

SÉPARATION DE CONSTITUANTS DU LIGNITE « FIRLEY » ET LEUR DISTILLATION

On sait que chaque lignite à l'état brut renferme :

1° de l'eau, qu'il est facile de chasser par séchage à 105°,

2° une partie bitumineuse qui extraite par les solvants volatils, fournit la cire brute de lignite, laquelle à son tour peut être séparée en résine et cire proprement dite.

3° des acides humiques extractibles par les alcalis.

4° un résidu organique insoluble, et

5° des constituants inorganiques.

Parmi ces constituants, seuls bien entendu les 2°, 3°, et 4°, peuvent participer à la formation du goudron.

SÉPARATION

Nous avons séparé en ses divers constituants le lignite « Firley », afin d'étudier séparément leur distillation.

L'eau fut déterminée par séchage du lignite pulvérisé à 105° pendant 3 h., nous avons trouvé : 25.27 % du lignite (1). Pour contrôler l'exactitude du chiffre trouvé, l'eau fut déterminée dans le même échantillon par la méthode au xylol (Schläpfer) (2), a trouvé : 25.00 % du lignite.

La concordance est donc tout à fait suffisante. Toutes nos séparations ultérieures furent effectuées sur le lignite séché à 105°.

La cire brute, a été extraite par le mélange d'alcool à 95° et de toluène, ce mélange donnant le meilleur rendement (v. chapt. V, p. 100). Afin de pouvoir traiter à la fois, une plus grande quantité de lignite, nous avons utilisé un appareil se composant d'un ballon de 3 l. de capacité, surmonté d'un réfrigérant à reflux. Un sac en toile très épaisse pouvant contenir 250-300 gr. du lignite est fixé en bas du réfrigérant. Chaque essai, 250 gr. de lignite sec et pulvérisé, a été traité à deux reprises, la première fois pendant 20 heures avec 1200 cc. du solvant (mélange de 500 cc. d'alcool et 700 cc. du toluol brut redistillé) et la deuxième fois pendant 10-15 h. La première extraction a fourni 12 gr. et la seconde 1.5 gr

(1) Le lignite « Firley », au début de nos recherches, renfermait 45 % d'eau, mais par suite d'un séjour prolongé à la température du laboratoire, il a perdu une partie de son humidité.

(2) Zeit. f. ang. chem. 27. I. 52 (1914).

de cire brute pour 100 de lignite. La concordance entre les extractions particulières est tout à fait bonne et la quantité de cire ainsi obtenue est très voisine de celle obtenue dans l'appareil de Soxhlet (13.5 % contre 13.86 % respectivement).

La *résine* peut être séparée de la cire par différentes méthodes, par certains éther-sels (M. Mailhe) (1), par SO_2 liquide (F. Fischer), par l'alcool à froid etc. Nous avons appliqué la méthode qui sert pour le dosage de la résine c. à d. par l'éther.

A partir de 150 gr. de la cire brute, traitée à deux reprises, par 750 cc. d'éther, nous avons obtenu 83 gr. de résine c. à d. 55.33 %. La concordance avec les valeurs trouvées pour le dosage de la résine (v. p. 101), est bonne.

Pour extraire les *acides humiques*, nous avons employé la méthode d'Erdmann (2). Chaque portion de 500 gr. de lignite extrait précédemment par le mélange alcool-toluol et séché, a été traitée à l'ébullition par deux litres de solution sodique à 2.5 %. Après l'ébullition on laisse reposer pendant 24 h. on décante et répète le traitement (env. dix fois). jusqu'au moment où la solution devient peu colorée ; au début elle est très foncée. Les solutions sodiques sont réunies et après quelques jours de repos on siphonne soigneusement la solution, on la traite par HCl dilué, jusqu'à acidité. Les acides humiques se déposent à l'état de flocons brun-foncé. On les filtre, lave à l'eau chaude et sèche. A l'état sec ils se présentent sous forme d'une masse noire, brillante et friable.

(1) J. U. G. 1927, p. 393.

(2) Zeit. für ang. ch. 34 (1921) 309.

Le *résidu* de ces deux extractions, lavé pour le débarrasser de l'alcali, puis séché à 105°, est brun foncé, mat, et contient presque la totalité des *constituants inorganiques*. En effet ces derniers se composent, d'une part des fragments de la roche-mer, d'autre part de certains métaux sous forme de sels des acides humiques et des savons dans la cire de lignite. Sous cette dernière forme, ils sont partiellement solubles (assez peu d'ailleurs).

DISTILLATION

Nous avons soumis à la distillation dans un petit appareil décrit et schématisé ci-dessous : 1°. le lignite séché à 105° (1), 2°. les acides humiques, 3°. le résidu.

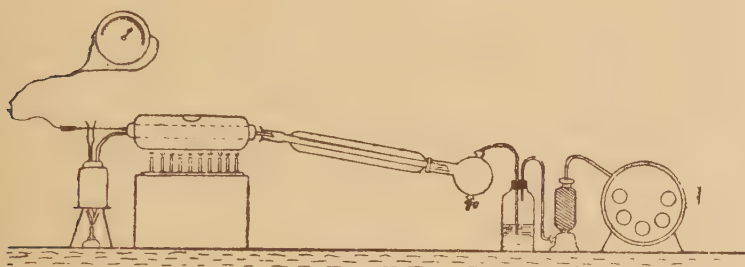
Pour la distillation de la résine et de la cire, nous avons remplacé le petit four métallique, par une cornue en verre « Pyrex ».

Appareil et fonctionnement.

La distillation s'effectue dans un tube en fer, servant de four. Il est entouré d'un manchon, qui assure une meilleure répartition de la chaleur. Un pyromètre permet de mesurer la température à l'intérieur du four, chauffé à l'aide d'une rampe à gaz. Les vapeurs et gaz, entraînées par de la vapeur d'eau surchauffée, produite dans une chaudière précédent

(1) Nous avons effectué la distillation du lignite complet pour pouvoir faire la comparaison entre les produits de la distillation obtenus dans les mêmes conditions (même appareil tous les produits à distiller séchés, et c.).

le four, traversent un réfrigérant aboutissant à un ballon muni d'un robinet, permettant la décantation du goudron et de l'eau, condensées, puis le gaz lavé dans l'eau et épuré par de la matière « Lux », mesuré au compteur, est recueilli dans un gazomètre. Chaque distillation a porté sur cent gr. du produit sec. Après la distillation, on décante le goudron et lave le réfrigérant, le ballon à decanter et même le laveur à eau, à l'éther, pour avoir la totalité du goudron. On pèse le semi-coke restant et note la quantité du gaz enregistré sur le compteur ; on fait l'analyse du gaz.



Sur chaque goudron, on effectue les opérations suivantes : 1°. détermination de la densité, par la méthode du flacon, 2°. séparation de la paraffine, par méthode à l'acétone, 3°. séparation des phénols par la soude diluée. Voici les résultats obtenus :

Le lignite initial séché à 105°, a donné :

15.45 % du goudron,

11 l. du gaz,

68 % du semi-coke.

Ce goudron contient : 11.75 % de paraffine (1),
et 29.5 % de phénols.

Le gaz se compose de :

CO ₂	27.5 %
C _n H _{2n}	1.0 %
O	7.5 %
CO	5.9 %
H	13.8 %
C _n H _{2n+2}	11.2 %
N	33.0 %

Les acides humiques distillés donnent :

3.19 % du goudron,
61.00 % du semi-coke.

25 l. du gaz. Le goudron est presque noir et assez fluide ; il contient : 77.6 % de phénols, et seulement les traces des composés insolubles dans l'acétone probablement même pas du tout de paraffine. Le gaz renferme :

CO ₂	23.3 %
C _n H _{2n}	1.4 %
O	7.0 %
CO	9.5 %
H	1.3 %
C _n H _{2n+2}	10.3 %
N	47.2 %

La résine du lignite, chauffée dans une cornue fond d'abord puis distille presque sans décomposition visible (pas de fumées blanches).

Le goudron obtenu représente 52.2 %; il est

(1) Le pourcentage de la paraffine paraît élevé, mais c'est la totalité de la paraffine, tandis que précédemment, on déterminait la paraffine seulement dans la portion liquide > 250°, après la distillation du goudron.

fluide, d'une couleur verdâtre, très limpide, $d_{20} = 0.9226$, ind. de refr. = 1.5035. A la distillation 21 % du goudron passe avant 250°.

La distillation de la résine laisse comme résidu : 17.6 % du coke assez fortement gonflé. La quantité de gaz très faible : 1 l. ayant la composition suivante :

CO ₂	12.3 %
C _n H _{2n}	2.3 %
O	7.4 %
CO	3.8 %
H	14.1 %
C _n H _{2n+2}	9.5 %
N	50.6 %

Le goudron contient : 2.1 % de paraffine et 26.9 % de composés solubles dans la soude diluée, dont 12.1 % sont constitués par des acides solubles dans le carbonate de soude.

La cire de lignite distillée fournit : 69.7 % du goudron, 21.3 % du coke et 12 l. de gaz, dont l'analyse a donné :

CO ₂	10.7 %
C _n H _{2n}	2.8 %
O	11.5 %
CO	3.6 %
H	5.8 %
C _n H _{2n+2}	10.6 %
N	54.8 %

Le goudron obtenu contient seulement 2.7 % de composants solubles dans la soude et 41.4 % de la paraffine.

Le résidu insoluble, distillé à b. t., donne :

4.8 % du goudron,

66.8 % du semi-coke et

19.1 du gaz de la composition suivante :

CO	27.3 %
C _n H _{2n}	1.4 %
O	7.3 %
CO	3.9 %
H	13.4 %
C _n H _{2n+2}	6.3 %
N	40.5 %

Le goudron contient : 21.6 % de phénols et 2.3 % de la paraffine.

Le tableau ci-dessous nous résume ces résultats :

Pour 100 gr. de la substance :

	goudron	semi-coke	H ₂ O+gaz	Dans le goudron		
				phénols	paraff. neutr. (1)	
Résine	52.2	17.6	30.2	26.9	2.1	71.0
Cire	69.7	21.3	9.0	2.7	41.4	55.9
Ac. hum.	3.19	61.0	35.8	77.6	—	22.4
Résidu	4.8	66.8	28.4	21.6	2.3	76.1

A partir de 100 gr. du lignite sec nous avons :

		goudron	semi-coke	dans le goudron	
				phénols	paraffine
Résine	7 gr.63	3 gr.98	1 gr.34	1 gr.07	0 gr.08358
Cire	5 gr.87	4 gr.09	1 gr.25	0 gr.11	1 gr.6932
Ac. hum.	53 gr.29	1 gr.71	32 gr.50	1 gr.33	—
Résidu	31 gr.83	1 gr.53	21 gr.26	0 gr.33	0 gr.03519
Totaux	98 gr.62	11 gr.31	56 gr.35	2 gr.84	1 gr.81197

Si on calcule les pourcentages de phénols et de paraffine correspondants à 11 g. 31 du goudron, on trouve respectivement : 25.09 et 16.02 %. Comparons avec les valeurs trouvées pour le lignite intégral séché (v. p. 65 et 66) :

(1) Hydrocarbures neutres sans paraffine solide.

	goudron %	dans le goudron phénols %	paraffine %
Lignite intégral	15.45	29.50	11.75
Total des goudrons calculés à partir des composants.	11.31	25.09	16.02

On voit que les différences sont grandes. La cause en est, probablement le fait, que les acides humiques sont facilement oxydables, il se peut donc que par suite d'ébullition répétée et séchage, il se transforment en produits donnant moins du goudron. L'examen du tableau ci-dessus nous indique en effet que ce sont les acides humiques qui malgré leur grande quantité (53.29 %) fournissent le moins de goudron (3.19 %).

On remarque que ce sont la résine et la cire de lignite, qui fournissent le plus de goudron, bien que leurs proportions soient relativement faibles. Les différences s'accroissent du point de vue qualitatif : la paraffine provient presque totalement de la cire, la résine et le résidu en produisent très peu, les acides humiques même pas du tout. Par contre le goudron des acides humiques est très riche en phénols, tandis que celui de la cire en est très pauvre. Les huiles neutres (la paraffine comptée à part), sont en très forte proportion dans les goudrons de la cire, de la résine et du résidu.

CHAPITRE IV

CRACKING CATALYTIQUE DE PRODUITS LOURDS DE LA DISTILLATION A BASSE TEMPÉRATURE

Nous avons effectué quelques essais de cracking en présence de catalyseurs, sur deux huiles lourdes provenant du goudron de basse température de lignites de « Gustaw » et de « Firley », pour voir dans quelle mesure il est possible de la transformer en produits légers.

D'autre part la majorité de la portion phénolique des goudrons de b. t. de lignites de « Gustaw » et « Firley », est composée de fractions lourdes difficilement utilisables. Nous avons essayé, de les transformer par la méthode de M. Mailhe (1), par décomposition catalytique, en produits légers d'une valeur supérieure.

I. CRACKING DE L'HUILE LOURDE DE « GUSTAW »

Cette huile se compose de fractions du goudron, privé de phénols, passant entre 260° et 400°, elle se présente sous forme d'un liquide foncé, assez visqueux, de densité à 21° — 0.9417. Son indice de réfraction à 21° est 1.5345 et l'indice d'iode 27. Par distillation de 100 cc. de cette huile on a obtenu :

(1) J. U. G., 1929, p. 103.

180°.....	début	340°.....	60.5 %
240°.....	1.5 %	350°.....	66.0 %
260°.....	3.5 %	360°.....	74.0 %
270°.....	5.0 %	370°.....	80.0 %
280°.....	7.0 %	380°.....	84.5 %
290°.....	12.5 %	390°.....	87.5 %
300°.....	20.0 %	400°.....	90.0 %
310°.....	27.5 %	410°.....	92.5 %
320°.....	40.0 %	415°.....	96.0 %
330°.....	51.0 %		

Nous avons fait le cracking, en phase liquide en présence d' AlCl_3 , comme catalyseur et en phase vapeur, en présence du charbon actif et tournure de Cu.

1. Cracking en phase liquide

1^{er} essai. — Dans un ballon « Pyrex », à large col, on introduit : 125 cc. d'huile et 15 gr. d' AlCl_3 pulvérisé. Le ballon est muni d'un réfrigérant ascendant. Au début on chauffe légèrement, puis plus fortement. Au commencement il y a dégagement d'un peu d' HCl , formé par l'action de traces d'eau sur le chlorure d'Al. La durée de chauffage est de 6 h. après quoi on distille le contenu du ballon, on recueille ainsi 85 cc. d'huile ; le résidu de distillation sous forme du brai reste mélangé au AlCl_3 dans le ballon. L'huile obtenue est beaucoup plus claire qu'au départ et plus fluide, son odeur s'est sensiblement améliorée, mais elle renferme un peu moins de 0.5 % de phénols, formés probablement par dégradation des phénols supérieurs lesquels sont difficiles à enlever complètement par la soude.

Par fractionnement de cette huile, après son déphénolage, on a obtenu :

		% d'huile initiale	% d'huile cat.
<150°	1.5 cc.	1.2	1.75
150-200°	2.5 cc.	2.0	3.0
200-250°	7.5 cc.	6.0	8.8

Rendement en essence¹ est donc faible.

2° *essai*. — Dans le même appareil, 100 cc. d'huile sont traités pendant 10 h. avec 12 gr. d'AlCl₃; le rendement en produits liquides fut de : 69.5 %. La densité de l'huile après la catalyse $d_{22} = 0.9106$ (contre 0.9417 initiale) et l'indice de réfraction = 1.5168 (contre 1.5345). La distillation nous donne les résultats suivants :

140°.....	début	270°.....	10.0 %
160°.....	0.5 %	280°.....	15.0 %
170°.....	1.0 %	290°.....	24.0 %
180°.....	1.4 %	300°.....	33.0 %
190°.....	1.8 %	310°.....	39.0 %
200°.....	2.5 %	320°.....	45.0 %
210°.....	3.5 %	330°.....	52.0 %
220°.....	4.5 %	340°.....	57.0 %
230°.....	5.5 %	350°.....	61.0 %
240°.....	6.5 %	360°.....	65.0 %
250°.....	8.0 %	375°.....	69.0 %
260°.....	9.0 %	385°.....	69.5 %

Par rectification avec une colonne, on a recueilli les fractions ayant des propriétés suivantes :

Intervalle de temp.	d_{21}	Indice de réfraction
<150°	0.7547	1.4259
150-200°	0.8098	1.4531
200-250°	0.8612	1.4846
250-300°	0.9073	1.5160
300-340°	0.9209	1.5258
> 340°	liquide se solidifiant	

3° *essai*. — Il fut effectué sur l'huile déjà craquée deux fois en présence des catalyseurs et de laquelle, on a enlevé les portions passant jusqu'à 250° par distillation. Cette huile possède à 22° une densité = 0.9680, elle est donc plus lourde que la précédente. Les 120 cc. de cette huile furent catalysés sur 15 gr. d' AlCl_3 pendant 5 h.

Par distillation on a recueilli les fractions ayant les propriétés suivantes :

Intervalle de temp.	Volume	d_{18}	Ind. de réfract.
120-150°	1 cc.	—	1.4632
150-200°	1.5 cc.	—	1.4859
200-250°	10.0 cc.	0.9042	1.5172
250-300°	27.0 cc.	0.9222	—
300-330°	28.0 cc.	0.9339	—

Ainsi donc, même à partir de l'huile traitée déjà deux fois, on peut obtenir des essences, bien qu'avec un rendement faible : 4.2 % jusqu'à 220° (et 10 % jusqu'à 250°), mais on remarque, que ces fractions sont plus lourdes et possèdent un indice de réfraction plus élevé que les fractions correspondantes obtenues à partir de l'huile vierge.

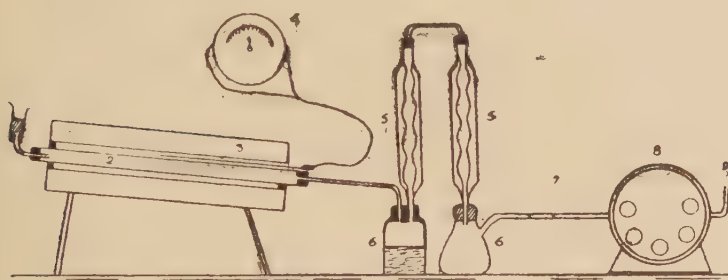
Composition des essences obtenues. — Ces essences sont composées d'hydrocarbures forméniques et aromatiques ; en effet les indices d'iode sont nuls et par traitement par H_2SO_4 à 80 %, elles n'abandonnent rien. D'autre part la fraction < 150°, nitrée par l'acide nitrique fumant et le mélange sulfonitrique, donnent des cristaux, qui purifiés dans l'alcool à chaud, fondent à 176° ; ils sont donc composés du dérivé trinitré du *meta*-xylène. Ceci montre que l'huile primitive contenait des hydrocarbures aromatiques de rang élevé.

Cracking en phase vapeur

L'huile catalysée, fut 1^{re} : la même que précédemment, 2^e : cette même huile catalysée une fois et débarrassée par distillation, de la portion $< 250^{\circ}$.

L'appareil représenté ci-dessous, se compose :

- a) d'un four électrique,
- b) d'un système de réfrigération et condensation,
- c) d'un compteur à gaz.



1. Tube capillaire. — 2. Tube laboratoire. —
3. Canne pyrométrique. — 4. Galvanomètre. — 5. Réfrigérants
6. Condenseurs. — 7. Prise du gaz. — 8. Compteur.
9. Sortie du gaz

Le four électrique, est composé d'un tube de porcelaine, entouré de fil de Ni-Cr, et calorifugé par de la terre réfractaire. Les bouts du fil sont reliés à deux bornes et la température est réglée par interposition d'une résistance électrique. Dans ce tube on place le tube laboratoire contenant le catalyseur et muni d'un capillaire, débitant l'huile à traiter. A l'extérieur du tube laboratoire et à son milieu est placé

le couple pyrométrique indiquant la température de la réaction.

Le système de réfrigération et condensation, se compose de deux récipients où s'écoulent les produits liquides, tandis que le gaz passe par un tube muni d'un robinet de prise de gaz, dans le compteur et s'échappe finalement au dehors.

Marche de l'opération. — Le tube laboratoire ayant été rempli du catalyseur et pesé, on le place dans le four et on chauffe progressivement ; la température voulue ayant été réalisée, on verse l'huile dans le tube vertical en verre relié au capillaire. Le débit d'huile est réglé par le diamètre du capillaire. Vers le milieu de l'expérience on prélève du gaz pour l'analyse. L'opération terminée on pèse de nouveau le tube, l'augmentation du poids nous donne la quantité du dépôt sur le catalyseur.

2. *Cracking sur charbon actif*

a). On a effectué cracking de 125 cc. d'huile sur 30 gr. du charbon actif « Acticarbon » à 550°-560°. Durée du cracking 1 h. 10. Pendant l'opération il y a dégagement d'une dizaine de litres de gaz. Une prise effectuée 30 minutes après le commencement de la catalyse a donné à l'analyse :

CO ₂	0.6 %
C _n H _{2n}	16.4 %
O	1.2 %
CO	3.4 %
H	12.4 %
C _n H _{2n+2}	57.4 %
N	8.8 %

On recueille 75 cc. d'huile c. à d. que le rendement est de 60 %. Sur le catalyseur il y a formation d'un dépôt qui pèse 31 gr. L'huile distillée donne :

76°.....	début	250°.....	18.5 cc.
110°.....	0.6 cc.	260°.....	21.5 »
120°.....	1.5 »	270°.....	26.5 »
130°.....	1.9 »	280°.....	30.0 »
140°.....	2.5 »	290°.....	35.5 »
150°.....	3.6 »	300°.....	41.5 »
160°.....	5.0 »	310°.....	46.0 »
170°.....	6.3 »	320°.....	50.0 »
180°.....	7.5 »	330°.....	54.0 »
190°.....	9.0 »	340°.....	56.5 »
200°.....	11.5 »	350°.....	60.0 »
210°.....	12.8 »	360°.....	65.0 »
220°.....	13.1 »	370°.....	69.0 »
230°.....	13.8 »	390°.....	71.5 »
240°.....	15.5 »		

Après distillation, sa densité, à 22° est égale à 0.9263. L'indice de réfraction = 1.5450.

Par fractionnement avec une colonne on obtient les fractions ayant les propriétés suivantes :

Intervalle de t.	d_{21}	n_D^{21}	Indiced'Iode
<150°	0.7592	1.4314	108
150-200°	0.8226	1.4645	68
200-250°	0.9091	1.5025	45
250-300°	0.9400	1.5307	—
300-330°	0.9434	1.5436	—

b). 110 cc. d'huile catalysée une fois et débarrassée de la portion < 250° ayant la densité de 0.9441 à 21°, furent soumis encore une fois au cracking catalytique, sur 25 gr. d'« Acticarbone ». La durée du cracking fut de 45 min. à la température de 550°-560°. Quantité de gaz produit : 12.5 l. L'analyse d'une prise prélevée 20 m. après le commencement d'opération a donné :

CO ₂	1.1 %
C _n H _{2n}	13.1 %
O	2.4 %
CO	1.9 %
H	18.7 %
C _n H _{2n+2}	54.7 %
N	8.1 %

On recueille 75 cc. d'huile, le rendement est donc de 68:2 %. Le dépôt sur le charbon représente 13.6 %. La distillation d'huile jusqu'à 250° nous donne :

60°	début	200°	6.0 cc.
120°	1.0 cc.	220°	8.5 »
140°	2.0 »	235°	10.5 »
150°	2.8 »	250°	16.0 »
190°	5.0 »		

le rendement en produits légers est donc moins bon qu'avec l'huile vierge.

Voici les propriétés des fractions diverses :

Fraction	d ₂₁	n _D ²¹
<150°	0.7701	1.4377
150-200°	0.8316	1.4720
200-250°	0.9040	1.5155

Composition de l'essence. — L'essence obtenue par cracking d'huile lourde sur l' « Acticarbone », comme catalyseur, se compose de trois classes d'hydrocarbures. Les carbures éthyléniques y sont assez abondants, l'indice d'I le démontre ; la première fraction (<150°), traitée par H²SO⁴ à 80 % abandonne environ 30 % de son volume. Cette même fraction, ainsi débarrassée des hydrocarbures incomplets, nitrée par mélange sulfonitrique, donne des cristaux qui, purifiés dans l'alcool chaud, fondent à 176°, composés, par conséquent, de trinitro méta-

xylène. D'ailleurs, les densités élevées font déjà prévoir l'existence des hydrocarbures aromatiques.

3. Cracking sur la tournure de Cu

a) A partir de 100 cc. d'huile catalysée sur 26 gr. de Cu en tournure à 550-560°, on a obtenu 90 cc. d'huile et 5.5 l. de gaz de la composition suivante :

CO ₂ :	3.1 %
C _n H _{2n}	44.4 %
O :	2.2 %
CO :	3.9 %
H	5.2 %
C _n H _{2n+2} :	33.4 %
N	7.6 %

La durée de la catalyse fut de 50 min. L'huile catalysée possède une densité de $d_{22} = 0.9571$, $n_D^{22} = 1.5351$; à la distillation, elle donne :

80°.....	début	260°.....	11.5 cc.
130°.....	0.5 cc.	270°.....	15.2 »
140°.....	0.7 »	280°.....	17.0 »
150°.....	1.1 »	290°.....	25.0 »
160°.....	1.6 »	300°.....	31.5 »
170°.....	2.2 »	310°.....	38.0 »
180°.....	3.0 »	320°.....	43.6 »
190°.....	4.5 »	333°.....	50.0 »
200°.....	5.5 »	340°.....	57.0 »
220°.....	6.5 »	350°.....	62.0 »
230°.....	7.0 »	360°.....	69.0 »
240°.....	7.6 »	380°.....	74.0 »
250°.....	9.5 »	400°.....	83.6 »

Voici les constantes des fractions :

Fraction	d_{21}	n_D^{21}	Indice d'Iode
<150°	0.7564	1.4268	170
150-200°	0.8106	1.4561	131
200-250°	0.8799	1.5014	73
250-300°	0.9252	1.5226	39
300-330°	0.9555	1.5402	—
>330°	0.9981	—	—

b) *Cracking de l'huile catalysée une fois*

110 cc. de la même huile que pour 2. b), (v. p. 77) craqués sur 20 g. du catalyseur à 550-560°. Durée de cracking : 30 m., le gaz prélevé a eu la composition suivante :

CO ₂	2.5 %
C _n H _{2n}	48.1 %
O	1.8 %
CO	2.4 %
H	6.6 %
C _n H _{2n+2}	33.0 %
N	5.6 %

Quantité du gaz : 5 l. On remarque, qu'aussi bien au point de vue quantitatif, que qualitatif, on obtient le même gaz qu'avec l'huile vierge. Quantité d'huile recueillie : 87 cc., c'est-à-dire 80 %. Par distillation fractionnée, on obtient :

			d ₂₁	n _D ²¹
entre	65-120°	1.0 cc.	0.7596	1.4323
	120-150°	0.7 » }	0.8286	1.4695
	150-200°	2.5 » }		
	200-220°	2.0 » }	0.8982	1.5091
	220-250°	5.0 » }		

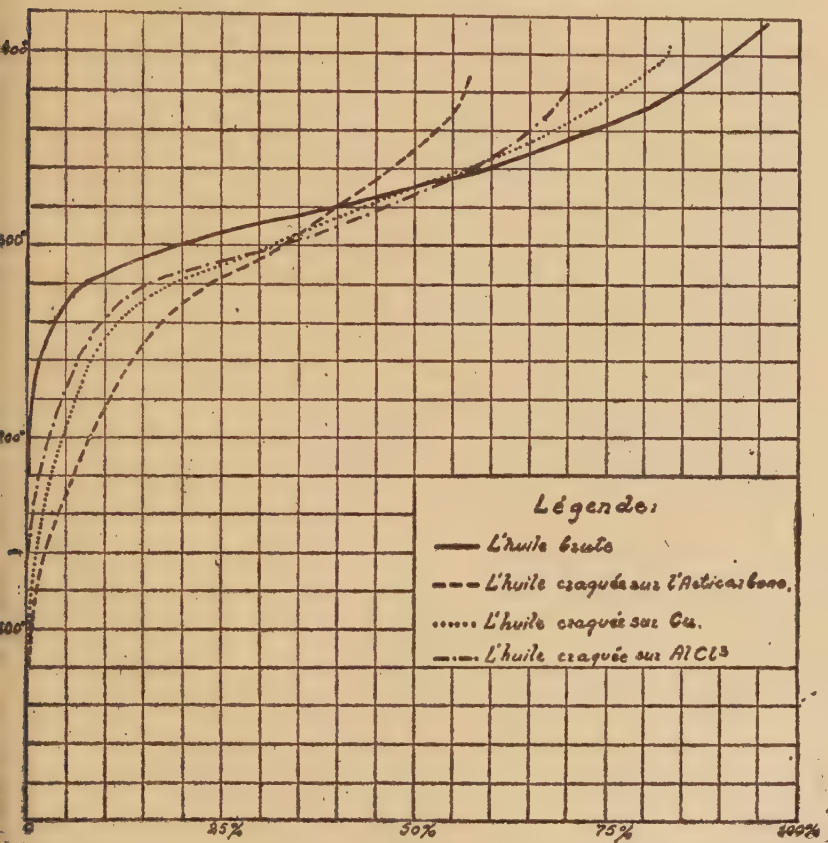
Il y a donc formation de 10 % des produits passant au-dessous de 250°.

Composition de l'essence obtenue par cracking sur Cu

Cette essence se compose en majeure partie, surtout la première fraction, de carbures éthyléniques, ses indices d'I sont très élevés et par traitement par H²SO⁴ à 80 %, on enlève plus de la moitié de l'essence.

Conclusions

Parmi ces trois catalyseurs employés, c'est le charbon actif « l'Acticarbone », qui donne le meilleur



leur rendement en produits légers : 10.2 % d'huile de départ (en comptant jusqu'à 220°), mais une grande partie d'huile est transformée soit en gaz, soit en produits de dépôt.

La tournure de Cu donne un meilleur résultat que le AlCl^3 , tant au point de vue du rendement en essences, que celui du rendement total en produits liquides. La représentation graphique ci-dessus nous permet la comparaison.

Au point de vue qualitatif, ces essences obtenues sont assez différentes : tandis que celle obtenue avec AlCl^3 est exempte d'hydrocarbures non saturés, l'essence obtenue avec Cu comme catalyseur est formée en majeure partie de ces derniers. C'est aussi AlCl^3 , qui donne les produits les plus purs, incolores et sans odeur désagréable.

De même, le gaz obtenu avec Cu contient le maximum de carbures éthyléniques. Le gaz de l'« Acticarbène » au contraire, se compose surtout de carbures forméniques. AlCl^3 ne donne pas de dégagement gazeux.

Les huiles catalysées peuvent de nouveau être soumises au cracking, mais le rendement est encore plus faible.

II. CRACKING DE L'HUILE LOURDE DE « FIRLEY »

Il fut opéré sur le mélange de deux dernières fractions du goudron déphénolé de b. t. du lignite de « Firley », c'est-à-dire la portion passant au-dessus de 250°. Les caractéristiques de cette huile sont les suivantes : $d_{21} = 0.9285$, l'indice d'I = 84.

La courbe de distillation (Engler) :

133°.....	début	330°.....	62 ec.
240°.....	0.5 cc.	340°.....	68 »
250°.....	3.0 »	350°.....	73 »
260°.....	6.0 »	360°.....	77 »
270°.....	14.0 »	370°.....	81 »
280°.....	23.0 »	380°.....	86 »
290°.....	30.0 »	390°.....	89 »
300°.....	38.0 »	400°.....	92 »
310°.....	48.0 »	403°.....	97 »
320°.....	55.0 »	résidu....	3 »

L'appareil et la manière d'agir furent les mêmes que précédemment.

1. Catalyse sur $AlCl^3$.

Cette huile se montre très stable en présence d' $AlCl^3$, chauffée 5 h. avec 15 % du catalyseur, elle reste presque inaltérée, ce qu'on voit par la distillation.

2. Cracking sur Cu.

A partir de 100 cc. d'huile, par cracking en présence de 30 gr. de Cu en tournure, on obtient 70 cc. de liquide condensé et 14 l. de gaz. Le dépôt sur catalyseur représente 1.5 gr. La durée de la catalyse à

550-560°, est de 1 h. Le gaz possède la composition suivante, 30 minutes après le début d'opération :

CO ₂	1.5 %
C _n H _{2n}	46.4 %
O	1.5 %
CO	3.0 %
H	5.3 %
C _n H _{2n+2}	36.6 %
N	5.7 %

Par distillation simple, on obtient :

90°	début	200°	7.4 %
150°	1.8 %	220°	10.5 %
180°	5.0 %	250°	16.0 %

Avec un appareil à colonne, ces % augmentent.

Voici les constantes de fractions :

Fraction	d ₂₁	n ²⁵ _D	Ind. d'Iode
<125°	0.7871	1.4364	167
125°-150°	0.8143	1.4584	144
150°-200°	0.8478	1.4778	130
200°-250°	0.9141	1.5159	95

3. Cracking sur « l'Acticarbone ».

La catalyse effectuée à 550-560°, dure 1 h. 15. Les 100 cc. de l'huile sur 30 gr. de l'Acticarbone, produisent 80 cc. d'huile condensée et 11 l. de gaz. Le dépôt sur le charbon pèse 3 g.

La composition du gaz est la suivante :

CO ₂	0.5 %
C _n H _{2n}	39.5 %
O	1.5 %
CO	3.6 %
H	8.8 %
C _n H _{2n+2}	41.2 %
N	4.8 %

Par la distillation, on obtient :

81°	début	200°	10.0 %
150°	3.5 % du liq. prim.	220°	12.0 %
180°	7.5 %	250°	18.5 %

Le tableau suivant nous donne les caractéristiques des fractions.

Fraction	d_{21}	n_D^{26}	Ind. d'Iode
<125°	0.7626	1.4318	159
125°-150°	0.8056	1.4548	127
150°-200°	0.8418	1.4765	114
200°-250°	0.9044	1.5120	82

La nitration nous a permis d'identifier le *méta-xylène*.

4. *Cracking sur le charbon actif « Carbone ».*

a) 100 cc. de l'huile catalysée à 550-560°, sur 30 gr. du catalyseur, pendant 50 m. produisent 90 cc. d'huile condensable et dégagent 6 l. de gaz. Mais la proportion de fractions légères est faible :

3.7 % (du liq. prim.)	jusqu'à 180°
6.5 %	» 220°
10.0 %	» 250°

Cette huile fut repassée

b) à 600-610° sur le même catalyseur, avec la vitesse de 100 cc./h. Il se dégage 16.5 l. du gaz et se condense 62 cc. d'huile pour 100 d'huile primitive et 90 catalysée une fois. La quantité d'essence a augmenté, il passe :

2.1 %	(du liq. prim.)	jusqu'à	150°
5.0 %	»	»	180°
7.7 %	»	»	200°
10.0 %	»	»	220°
15.0 %	»	»	250°

Voici les caractéristiques des fractions obtenues, par distillation sur une colonne Vigreux :

Fraction	d_{21}	n_D^{22}	Ind. d'Iode
<125°	0.7913	1.4468	222
125°-150°	0.8201	1.4644	199
150°-200°	0.8530	1.4835	182
200°-250°	0.9232	1.5238	151

Toutes ces fractions possèdent des densités, indices de réfraction et surtout les indices d'iode très élevés, elles sont composées en grande partie par des hydrocarbures non saturés. La nitration a permis d'identifier le *méto-xylène*.

Le tableau suivant nous donne la composition du gaz, prélevé au milieu de catalyse :

	à 550°-560°	à 600°-610°
CO ₂	1.9	1.6
C _n H _{2n}	40.6	43.7
O	1.5	2.1
CO	3.3	3.0
H	6.4	7.3
C _n H _{2n+2}	39.8	37.7
N	6.5	4.6

Conclusions.

Dans le cas de l'huile de lignite de « Firley », c'est aussi « l'Acticarbone », qui donne à 550° le meilleur rendement en essence : 12.0% (contre 10.2% pour « Gustaw »). Le AlCl₃, reste presque sans influence sur cette huile. La tournure de Cu donne

aussi un assez bon rendement : 10.5, meilleur que dans le cas de « Gustaw ». Le charbon actif « le Carbone », donne le rendement de 10.0 %, mais à condition de l'employer à une température plus haute, à 600° (1). L'essence ainsi obtenue se caractérise par une forte proportion d'hydrocarbures non saturés ; les indices d'iode sont très élevés ; elle contient aussi des carbures aromatiques.

(1) D'accord avec les travaux de MM. Mailhe et Popa.

III. DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE DES PHÉNOLS SUPÉRIEURS DU LIGNITE DE « GUSTAW »

Le résidu de la distillation des phénols jusqu'à 250°, de 337 gr., représentant les 65.2 % du total, se présente sous forme d'une masse noire très visqueuse. Elle fut décomposée en présence du ZnCl_2 desséché, comme catalyseur.

L'appareil se compose d'un ballon « Pyrex », à large fond, muni d'un thermomètre et d'un tube de dégagement, aboutissant à un réfrigérant.

On chauffe d'abord très doucement à cause du boursofflement et des mousses provoquées par la formation de l'eau dans la réaction, puis après 115°, on chauffe plus fortement, les produits liquides distillent et la température monte jusqu'à 260-270°, puis elle retombe et les fumées du cracking apparaissent.

Pendant la réaction, il y a dégagement gazeux. Le résidu de la distillation se présente sous forme d'une masse noire qui a l'aspect du coke. On décante l'eau des produits liquides, et par traitement à NaOH, diluée, on enlève les phénols ; il reste une partie du liquide, non soluble dans la soude, donc non phénolique. Voici les résultats de quelques essais :

1^{er} essai. A partir de 100 gr. des phénols dont le P.E. >250°, décomposés en présence de 10 gr. du ZnCl_2 desséché, on a obtenu : 24 gr. de produits liquides, en particulier : 11.5 gr. d'eau ; 5.5 gr. de phénols ; 7.0 gr. d'huile.

Le résidu charbonneux représente : 71 % ; gaz et pertes : 5 % ; la composition du gaz est la suivante :

CO ₂	0.1 %
C _n H _{2n}	9.1 %
O	4.3 %
CO	1.1 %
H	54.4 %
C _n H _{2n+2}	17.6 %
N	13.1 %

2° *essai*. A donné un rendement un peu inférieur :

eau	8.0 %
phénols	5.0 %
huiles	4.5 %
résidu	77.0 %
gaz et pertes	5.5 %

le gaz a la composition :

CO ₂	2.4 %
C _n H _{2n}	8.5 %
O	2.4 %
CO	1.4 %
C _n H _{2n+2}	12.2 %
H	61.9 %
N	11.0 %

3° *essai*. — Il fut effectué sur 137 gr. du produit mais avec une quantité du catalyseur double : 28 gr. du ZnCl². On a obtenu :

52.5 gr. de produits liquides, c'est-à-dire	38.6 %
en particulier : 12.5 gr. d'eau	9.2 %
23.5 gr. d'huile	17.3 %
et 16.5 gr. de phénols	12.1 %
le résidu représente	56.6 %
gaz et pertes	4.8 %

Voici la composition du gaz :

CO ₂	6.0 %
C _n H _{2n}	14.1 %
O	2.3 %
CO	1.8 %
H	54.3 %
C _n H _{2n+2}	12.0 %
N	9.2 %

Les *phénols* sont régénérés de leurs solutions sodiques par HCl, et soumis à la distillation fractionnée ; du début à 195°

jusqu'à 205°, on a recueilli	26 %
de 205° à 210°, »	10 %
de 210° à 220°, »	14 %
de 220° à 235°, »	16 %
de 235° à 250°, »	16 %
il reste	19 %

Ces fractions ont les propriétés suivantes :

Fraction	d ₂₁	n _D ²¹
195-205°	1.0228	1.5156
205-210°	1.0337	1.5369
210-220°	1.0341	1.5329
220-235°	1.0214	1.5348
235-250°	1.0193	1.5400
> 250°	1.0373	—

Les premières fractions sont incolores et se colorent moins rapidement que les *phénols* non catalysés. Leurs indices de réfractions et densités correspondent à ceux des crésols et xylénols, mais l'essai de leur identification, par la condensation, avec l'isocyanate de phényle, n'a pas donné de résultats positifs.

Les solutions aqueuses de chaque fraction donnent des réactions colorées, caractéristiques : avec FeCl^3 ; avec l'eau de Br en milieu ammoniacal et avec le chlorure de chaux ammoniacal et en chauffant légèrement. L'eau de Br donne un précipité blanc. Le tableau ci-dessous, nous donne ces différentes colorations.

Fraction	FeCl^3	Eau de Br	Ca (OCl)^2
1	Violette	Bleue	Bleue
2	Verte	Bleue	Bleue
3	Verte	Bleue	Bleue
4	Verte	—	Verte bleutée
5	Verte	—	—
6	Verte terne	—	—

Les huiles neutres, séparées des phénols, furent distillées, on obtient des fractions ayant les propriétés suivantes :

Fraction	% en poids	d_{21}	n_D^{22}	Ind. d'Iode
100-200°	7.5	0.8682	1.4653	91
200-250°	18.0	0.9306	1.5315	40
250-315°	51.0	0.9919	—	18
315-350°	15.0	1.0167	—	24
il reste	8.5			

L'examen de ce tableau nous montre que ce sont les huiles lourdes qui prédominent et que toutes les fractions se caractérisent par des densités élevées.

IV. SUR LA DÉCOMPOSITION CATALYTIQUE DES PHÉNOLS SUPÉRIEURS DU LIGNITE « FIRLEY »

Par la distillation de la portion phénolique du goudron de basse température du lignite « Firley », on a obtenu jusqu'à 250° — 187 gr. représentant 43.7 %. Le résidu de 56.3 % noir, très visqueux, fut décomposé en présence de 20 % de ZnCl_2 fondu comme catalyseur de la même manière que celui du lignite « Gustaw ».

Voici le résultat de deux expériences :

1^{er} *essai*. — A partir de 120 gr. de phénols, on a obtenu 39 gr. de produits liquides, en particulier :

7.5 gr. d'eau =	6.25 %
23 gr. d'huile =	19.16 %
et 8.5 gr. de phénols =	7.08 %
Le résidu cokéfié représente	63.3 %
le gaz et pertes	4.2 %

Le gaz se compose de :

CO_2	4.5 %
C_nH_{2n}	7.6 %
O	1.6 %
CO	2.6 %
H	63.9 %
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	12.6 %
N	7.1 %

2^e *essai*. — La décomposition de 100 gr. de phénols a donné, avec 20 gr. de ZnCl_2 : 30 % de produits liquides ainsi répartis :

eau	5.2 %
huile neutre	16.0 %
et phénols	8.8 %
le coke représente	66.0 %
tandis que le gaz et pertes	4.0 %

Voici la composition du gaz, au milieu de la réaction :

CO ₂	9.1 %
C _n H _{2n}	13.3 %
O	2.5 %
CO	3.2 %
H	50.4 %
C _n H _{2n+2}	11.2 %
N	10.4 %

Les phénols, séparés par la lessive de soude à 15 %, des huiles neutres, furent régénérés par HCl et fractionnés. Voici leurs caractéristiques :

Fraction	%	d ₂₁	n _D ²¹
196-220°	17.0	1.0033	1.5125
220-230°	16.0	1.0188	1.5295
230-250°	20.0	1.0207	1.5275
230-300°	26.0	1.0352	1.5532
Il reste	21.0		

Ces fractions donnent aussi des réactions colorées caractéristiques.

L'huile neutre, lavée soigneusement à l'eau, puis séchée, fut soumise à la distillation. En voici le résultat :

65°	début	250°	26.0 %
Jusqu'à 125°	1.2 %	260°	31.2 %
140°	2.5 %	270°	35.0 %
150°	4.2 %	280°	42.5 %
160°	6.2 %	290°	50.0 %
170°	7.8 %	300°	58.7 %

180°.....	8.8 %	310°.....	65.0 %
190°.....	10.0 %	320°.....	71.2 %
200°.....	12.0 %	330°.....	76.2 %
220°.....	17.5 %	340°.....	80.0 %
230°.....	19.2 %	350°.....	86.2 %
240°.....	22.0 %	résidu..	13.8 %

Le tableau ci-dessous nous donne les propriétés des quatre fractions obtenues :

Fraction	d_{21}	n_D^{22}	Ind. d'Iodé	p ^r SO ⁴ (CH ³) ² absorbée %
< 200°....	0.8087	1.4514	81	30.4
200-250°....	0.8857	1.4977	53	56.8
250-300°....	0.9354	1.5341	39	56.4
300-350°....	0.9559	1.5470	38	43.3

Toutes ces fractions sont très claires et limpides. Leurs densités sont moins élevées que celles des huiles de « Gustaw ». On remarque aussi que le rendement en phénols est aussi plus faible que pour « Gustaw ».

CONCLUSIONS GENERALES

Des essais ci-dessus décrits, il résulte que :

Parmi les catalyseurs employés pour la transformation des huiles lourdes de goudrons de b. t. de lignites « Gustaw » et « Firley », c'est le charbon actif « Acticarbone », qui donne le meilleur rendement en essences. La tournure de Cu et le charbon actif « le Carbone » se montrent un peu moins actifs, ce dernier pour donner le maximum d'essence doit être employé à la temp. de 600°, tandis que les précédents à 550°. Le AlCl³ se montre peu efficace comme catalyseur.

S'il s'agit de la composition des essences obte-

nues, elle varie d'un catalyseur à l'autre : AlCl_3 , donne l'essence la plus pure, incolore et sans odeur désagréable, elle est exempte des composés non saturés, peut donc être employée sans raffinage préalable. Au contraire, les essences obtenues avec Cu et « le Carbone », renferment une forte proportion d'hydrocarbures incomplets. L'« Acticarbone », donne une essence, composée de trois classes de carbures ; les aromatiques y ont été identifiés.

Quant aux huiles, c'est celle provenant de « Firley », qui se montre la plus apte à la décomposition.

A partir du résidu de la distillation des phénols (t.e. $>250^\circ$) non ou difficilement utilisable, il est possible d'obtenir, avec ZnCl_2 comme catalyseur, les phénols inférieurs, avec un rendement assez bon (le rendement dépend beaucoup de la quantité du catalyseur), dans le même temps on obtient des huiles neutres assez lourdes.

CHAPITRE V

SUR L'EXTRACTION DE LA CIRE DE DEUX LIGNITES POLONAIS, et sur la DECOMPOSITION DE LA RESINE DE LIGNITE

I. — EXTRACTION DE LA CIRE

Les mêmes lignites qui furent étudiés précédemment, au point de vue de leur aptitude à la distillation à basse température, furent soumis à l'extraction par les solvants pour en extraire la cire de lignite.

Appareils et le procédé employés. — Les essais qui suivent furent effectués à l'aide d'un extracteur « Soxhlet », d'une capacité d'un demi-litre. Dans une cartouche en pâte de cellulose, placée dans l'extracteur, on met 40 gr. de lignite pulvérisé et séché à 105°, cette quantité ne peut pas être dépassée sans risque de provoquer l'entraînement du lignite par le solvant.

Dans le ballon, on met 250 cc. du solvant ; on extrait à la temp. voisine de la temp. d'eb. du solvant jusqu'à épuisement complet, puis on concentre l'extrait en récupérant ainsi la majorité du solvant ; on verse le résidu dans un cristalliseur à extrait sec,

taré, qu'on place dans une étuve chauffée modérément. On y laisse la cire jusqu'à ce que son poids devienne constant.

Essais préliminaires

Ces essais ont eu pour but de déterminer l'influence de deux facteurs :

1. Durée d'extraction ;
2. Humidité.

Elles ont été faites sur le lignite de « Firley ».

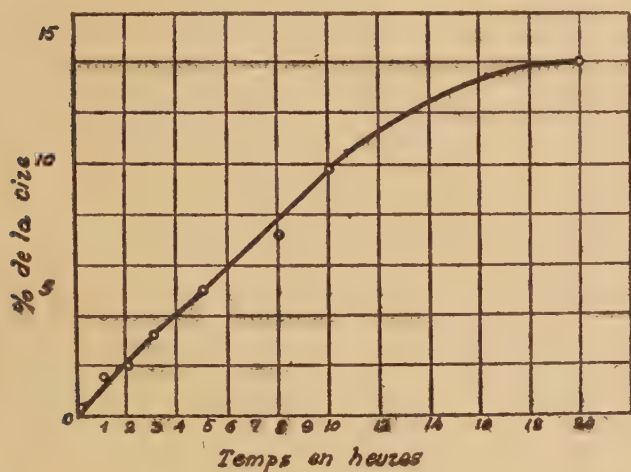
Chaque extraction a été faite sur 40 gr. de lignite séché à 105° et passé au tamis, par 250 cc. du mélange à parties égales de toluène pur et sec et d'alcool éthylique. La fréquence des siphonages a été maintenue aussi voisine que possible de 10 siphonages à l'heure. Le tableau et le graphique suivants nous donnent les résultats :

Durée d'extr. en h.	gr. de cire	% du lignite
1.....	0.7240	1.81
2.....	0.8200	2.05
3.....	1.3480	3.37
5.....	2.0052	5.01
8.....	2.8680	7.17
10.....	3.9400	9.85
20.....	5.5440	13.86

Bien que déjà, après environ 10 h., le solvant siphonné paraisse presque incolore, ces chiffres démontrent qu'il faut le double de temps pour extraire du lignite toute la cire extractible à pression ordinaire et par le traitement habituel.

2) Pour étudier l'influence de l'humidité contenue dans le lignite, sur l'extraction, on a fait trois

extractions identiques avec : lignite non séché, c'est-à-dire contenant 44.8 % d'eau, avec le même lignite



séché jusqu'à une teneur de 20 % en eau, enfin, avec du lignite séché complètement. Voici les résultats :

	Teneur en H ² O	% du lignite initial	% du lignite sec
1.....	44.8 %	6.82	12.50
2.....	20.0 %	9.87	12.34
3.....	0.0 %	13.26	13.26

On voit d'après ces chiffres que la teneur en eau influe peu sur le rendement final en cire, du moins dans le cas de toluène-alcool comme solvant, mais l'extraction est beaucoup moins régulière et plus longue.

Extraction par différents solvants

Les deux lignites pulvérisés et séchés à 105°,

ont été soumis à l'extraction jusqu'à épuisement complet, par :

- 1° La Benzine.
- 2° Le Toluène.
- 3° Le mélange de 50 % (en vol.) de la benzine et 50 % d'éthanol à 96°.
- 4° Le mélange de 50 % de toluène et 50 % d'éthanol.

Lignite « Gustaw » :

Solvant	cire en gr.	pour 100 gr. du lignite	P.F. de la cire	Durée d'extr.
1. Benzine	0.532	1.33	79	12 h.
2. Toluène	1.152	2.88	78	12 h.
3. Benz. éthnl. ...	1.740	4.35	88	18 h.
4. Tol. éthnl.	1.968	4.92	86	18 h.

Les cires d'extraction N^{os} 3 et 4 fondent un peu plus haut que les autres renfermant un peu de composés humiques. L'échantillon n° 1, après extraction par la benzine, a été traité pendant 5 heures par un mélange toluène-éthanol, on en a extrait ainsi encore 0 gr. 827 de cire, c'est-à-dire 2.06 %.

L'extraction du lignite de « Firley » a donné :

Solvant	cire en gr.	pour 100 gr. du lignite	P.F. de la cire	Durée d'extr.
1. Benzine	4.044	10.11	79-80	20 h.
2. Toluène	5.076	12.69	78	20 h.
3. Benz. éthnl. ...	5.060	12.65	80	20 h.
4. Toluène éthnl. .	5.544	13.86	79	20 h.

L'extraction ultérieure de l'essai n° 1 par le toluène-éthanol, a permis d'en retirer encore 1.536 gr. de cire portant ainsi le rendement global à 13.95 %.

L'examen de ces tableaux nous prouve que ce

sont les mélanges d'hydrocarbures aromatiques et d'alcool qui donnent les meilleurs résultats au point de vue quantitatif, mais la cire ainsi obtenue n'est pas pure, ce qu'ont démontré les dosages suivants.

Les composants humiques furent déterminés en traitant 10 gr. de la cire brute, dans un Soxhlet par la benzine, le résidu solide dans la cartouche représente la quantité de ces composants. Voici les résultats de deux essais :

	Résidu humique %
Cire obtenue par l'extraction par	
Toluène-éthanol	9.44
Benzine	nul

Le dosage des résines a été effectué de la manière habituelle, en traitant 1 gr. de la cire finement pulvérisée, par 5 cc. d'éther, filtrant et lavant deux fois avec 5 cc. de ce solvant. Deux essais parallèles sur la cire extraite par le mélange de toluène-éthanol du lignite « Firley » ont donné :

1 ^{er} essai.....	55.07 %
2 ^e essai	53.70 %

mais, si on lave mieux, avec 10 cc., le filtre sur lequel on voit encore la résine déposée par la vaporisation rapide de l'éther, on obtient :

1 ^{er} essai.....	57.84 %
2 ^e essai	57.54 %

Le dosage effectué dans les mêmes conditions sur la cire extraite par la benzine a donné : 57.15 %.

On peut donc admettre en chiffres ronds 56 % pour la quantité de la résine dans la cire brute de lignite de « Firley ».

La cire extraite du lignite « Gustaw » par le mélange binaire toluène-éthanol a donné à l'analyse :

1 ^{er} essai.....	70.37 % de la résine,
2 ^e essai	70.25 % »

Cette quantité est très grande. Les résines ainsi obtenues fondent vers 70°.

Conclusions

Les essais ci-dessus ont démontré encore une fois que, en opérant à la pression ordinaire, ce sont les mélanges binaires d'hydrocarbures aromatiques et d'alcool éthylique, qui donnent de meilleurs rendements en cire que les hydrocarbures aromatiques seuls, mais les cires ainsi obtenues contiennent environ 10 % des composants humiques.

Quant aux lignites étudiés, celui de « Gustaw », ne se prête pas à l'extraction, donnant des rendements assez faibles : env. 5 % au plus et sa cire se compose en majorité de résine montanique : 70 %.

Le lignite de « Firley » donne de bons résultats au point de vue quantitatif, mais la qualité de la cire est mauvaise, puisqu'elle contient aussi beaucoup de résine : 56-57 %.

EXTRACTION PAR LA PYRIDINE

Des travaux de M. Mailhe (1), il résulte que l'extraction de certains lignites par l'intermédiaire de solvants basiques comme la pyridine, l'aniline, la

(1) J. U. G. 20 VII 1927 p. 306 et 20 VIII 1927, p. 329.

diméthyl-aniline, conduit à un rendement supérieur de celui obtenu par l'extraction directe.

Nous avons soumis les lignites étudiés à l'action de la pyridine dans un appareil Soxhlet. A cet effet, on place dans une cartouche en pâte de cellulose, 25 gr. de lignite et on l'épuise pendant 10 h. avec 250 cc. de pyridine. Puis, on remplace la pyridine par une nouvelle portion de 250 cc. du solvant et on continue l'extraction durant le même temps.

L'extrait pyridique est privé de la majorité du solvant par distillation, puis précipité par HCl dilué à 50 % environ ; le précipité est filtré sur filtre de Büchner puis séché dans un exsiccateur à vide au-dessus de H^2SO^4 et pesé.

Le produit ainsi obtenu, se présente sous forme d'une poudre brun clair. Soumis à l'extraction secondaire par la benzine, il colore fortement le solvant, qui, évaporé, laisse comme résidu la cire de lignite. Le résidu de cette seconde extraction, insoluble dans la benzine, est constitué par les produits humiques. Voici les résultats obtenus :

Lignite	extrait pyridique % lignite	cire % lignite
« Firley »	10,78	6,98
« Gustaw »	9,84	2,88

On voit que dans le cas de nos lignites le rendement final en cire est plus faible que par l'extraction directe.

Certains auteurs et, notamment : Mackensie en 1909 et Bone en 1919, ont mentionné l'action retardatrice de l'eau contenue dans la pyridine sur l'extractibilité de la houille, mais nous n'avons trouvé

dans aucun des mémoires de résultats numériques à ce sujet. Il nous a paru alors intéressant d'effectuer quelques expériences systématiques avec le lignite et les charbons.

Etude de l'influence de l'eau dans la pyridine sur l'extraction.

a) au point de vue quantitatif.

Préparation du solvant. — On part de la pyridine brute, renfermant de l'eau et des homologues supérieurs. Cette pyridine est d'abord déshydratée par contact avec de la soude caustique, puis distillée dans un appareil à colonne Vigreux ; on recueille les fractions passant de 114°5 à 118°5. Le produit ainsi obtenu est complètement incolore, sa pureté a été vérifiée par prise de la densité qui a été trouvée à 15°5 égale à 0,9051. La pyridine anhydre est diluée avec de l'eau distillée de façon à obtenir des liqueurs à 0,5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 10 % d'eau en volume.

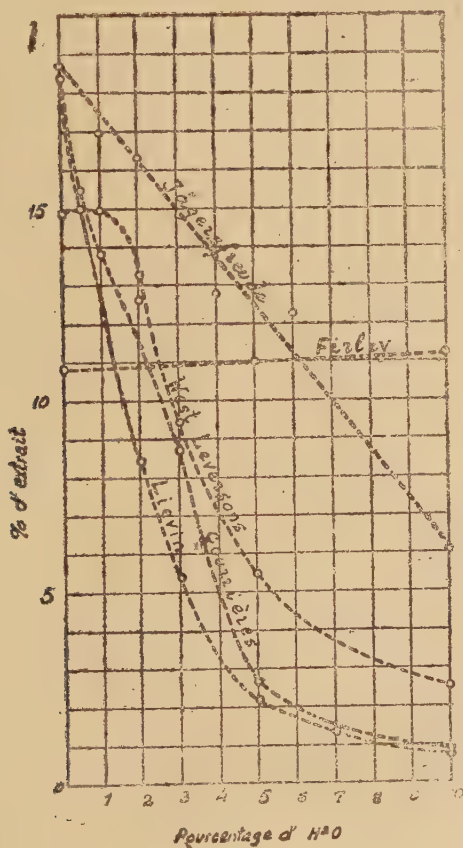
Les charbons ont été séchés à 105° et tamisés. Voici leurs analyses :

Charbon	Humidité	dans le produit sec :		
		Mat.vol.	Cendres	Coke
Lievin, fosse n° 7....	1,6 %	27,12 %	9,92 %	72,88 %
Courrières, fosse n° 13	2,2 »	31,08 »	8,84 »	68,92 »
West Leversons	4,6 »	31,96 »	11,04 »	68,04 »
Jägersfreude noix I ..	1,4 »	37,76 »	6,00 »	62,24 »
Lignite : Firley	44,8 »	54,32 »	11,72 »	45,60 »

Le procédé employé a été le même que précédemment, avec la pyridine anhydre. Le tableau suivant et le graphique nous montrent les résultats obtenus :

Extrait % du charbon (ou lignite) :

H ² O % du solv.	Firley	Lievin	Courrières	West Leversons	Jägers- freude
0,0..	10,78	18,33	18,36	14,85	18,7
0,5..	—	14,98	15,42	—	—
1,0..	—	13,76	13,78	14,91	16,93
2,0..	—	8,41	12,59	13,26	16,28
3,0..	—	5,36	8,69	9,41	—
4,0..	—	—	—	—	12,76
5,0..	10,95	2,15	2,64	5,45	—
6,0..	—	—	—	—	12,23
7,0..	—	1,34	—	—	—
10,0..	11,21	0,75	0,85	2,51	6,05



b) Au point de vue qualitatif.

Pour voir si les extraits obtenus avec la pyridine à différents pourcentages d'eau, sont identiques entre eux, pour le même charbon ou lignite, c'est-à-dire s'ils contiennent les mêmes proportions de certains constituants, nous les avons soumis à l'extraction secondaire, par le chloroforme pour la houille, et la benzine pour le lignite.

Chaque essai porte sur 1 gr. de la substance, qu'on traite par 50 cc. du solvant. Après environ 2 h. de chauffage, le solvant passe incolore, mais pour plus de certitude, on prolonge le chauffage encore pendant 3 heures. La solution est débarrassée d'une partie du solvant et le reste est versé dans un cristalliseur et mis à l'étuve à 60-70°. Après l'évaporation complète du solvant, on pèse le résidu, qui, dans le cas du charbon, est constitué du composant γ d'Illingworth, le résidu dans la cartouche étant le composant β , et dans le cas du lignite par la cire de lignite. Les résultats de ces essais sont résumés dans le tableau ci-dessous :

H²O% ds. la pyr. 0 1 2 4 5 6 10

Jägersfreude :

Extr.pyr.% charb.	18,70	16,93	16,28	12,76	—	12,23	6,05
γ % d'extrait..	33,09	33,96	34,54	42,38	—	49,40	58,97
β % d'extrait..	66,91	66,04	65,46	57,62	—	50,60	41,03

West Leversons :

Extr.pyr.% charb.	14,84						2,51
γ % d'extrait..	36,85						55,9
β % d'extrait..	63,15						44,1

Lievin :

Extr. pyr. % charb.	18,33		0,75
γ % d'extrait..	50,6		52,4
β % d'extrait..	49,4		47,6

Firley :

Extr. pyr. % lignite	10,78	10,95	—	11,21
Cire % de lignite..	7,0	6,97	—	6,27

Des essais ci-dessus, il résulte nettement que l'influence de l'eau contenue dans la pyridine sur l'extraction de la houille est non seulement de l'ordre quantitatif : 10 % d'eau pouvant, suivant le charbon, faire tomber la quantité d'extrait à 1/20 de son poids avec la pyridine anhydre, mais aussi la qualité de l'extrait change. Il en est d'autant plus riche en composant γ, que la pyridine servant à son extraction contient plus d'eau. C'est donc sur le composant β, que l'eau contenue dans la pyridine exerce davantage son action.

Au contraire, l'eau dans la pyridine, au moins s'il s'agit de concentrations ne dépassant pas 10 %, n'a presque aucune influence sur l'extraction du lignite.

II. SUR LA DÉCOMPOSITION DE LA RÉSINE DE LIGNITE

Ayant séparé 175 gr. de la résine, de la cire de lignite brute de « Firley », par l'éther (v. chapitre III), nous l'avons soumise à la décomposition catalytique en présence de chlorure de zinc, pour voir si elle nous conduirait à des résultats analogues à ceux obtenus par M. Mailhe avec la cire de lignite. Des travaux de M. Mailhe il résulte que, sous l'action de certains chlorures métalliques deshydratants, les éther-sels de rangs élevés se décomposent à chaud, en donnant de l'eau, des gaz et des hydrocarbures liquides.

Les 175 gr. de la résine additionnés de 25 gr. du ZnCl_2 fondu, ont été chauffés ensemble, lentement dans un ballon « Pyrex » muni d'un thermomètre placé dans la masse fondue.

La décomposition de la résine commence déjà avant 200° ; il se forme de l'eau qui provoque le boursofflement du produit et il se dégage du gaz. Dès que l'eau a distillé, on chauffe davantage et on monte jusqu'à 405° , après cette température il ne reste dans le ballon que le brai cokéfié.

La décomposition a fourni : 65 gr. d'huile ; 15 gr. d'eau ; il reste dans le ballon : 66 gr. de brai cokéfié et il y a dégagement d'environ 6 l. de gaz.

Le gaz recueilli dans des différents intervalles de la température a la composition suivante :

Prélèvement :	1	2	3	4
Interv. de temp.	$<200^\circ$	$200-250^\circ$	$255-325^\circ$	$325-405^\circ$
CO_2 %.....	64,4	10,7	3,9	3,4
C_nH_{2n} %	11,2	13,7	5,8	7,6
CO %	18,8	6,7	1,6	0,9
H %	0,0	56,1	70,1	61,8
$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ %	5,6	12,3	18,5	26,3

Le pourcentage de CO^2 , fort au début, décroît au fur et à mesure que la température s'élève, de même avec le CO , bien que sa proportion soit plus faible. C'est le phénomène inverse qu'on observe avec les hydrocarbures forméniques. L'hydrogène, nul dans le premier prélèvement se produit en quantité très importante aux températures $> 200^\circ$.

L'huile, verte, fluorescente, assez fluide, a une densité : $d_{16} = 0,9021$. Par le traitement à la soude on en enlève les phénols et les acides en quantités suivantes :

phénols	3 gr. 6,	c'est-à-dire 5,5 %	d'huile
acides	0 gr. 3,	»	0,4 % »

La densité des phénols est à 16° : 1,1041

La distillation fractionnée de l'huile neutre donne comme résultat :

Fraction	Interv. de temp.	Volume	d_{18}	Ind. de réfr. à 22°	Ind. d'Iode
1	$110-150^\circ$	4 cc.	0,7750	1,4271	143
2	$150-175^\circ$	5 »	0,8061	1,4502	150
3	$175-200^\circ$	5 »	0,8306	1,4648	139
4	$200-250^\circ$	8 »	0,8577	1,4812	136
5	$250-300^\circ$	15 »	0,9024	1,5117	92
6	$300-350^\circ$	12 »	0,9351	1,5329	86
7	$350-405^\circ$	12 »	$d_{50} 0,9347$	—	86
	il reste		2,5 dans le ballon.		

Les quatre premières fractions sont incolores et très fluides, les suivantes légèrement jaunâtres, la dernière est à l'état pateux à la température de laboratoire.

Du tableau précédent il résulte qu'elles renferment toutes une forte proportion d'hydrocarbures non-saturés. Leurs densités sont aussi plus élevées

que celles des hydrocarbures aliphatiques correspondants aux limites de températures ci-dessus. La nitration directe étant impossible à cause de la forte proportion d'hydrocarbures éthyléniques, pour voir si elles renferment des hydrocarbures aromatiques, nous avons soumis les fractions 4°, 5°, 6° et 7° à l'action du chlorure d'aluminium.

A partir de 40 cc. d'huile catalysée avec 5 gr. d'AlCl³ anhydre, on a obtenu 26 cc. d'une huile qui à l'état brut se présente sous forme d'un liquide fluide et légèrement coloré avec une fluorescence verdâtre. Cette huile distillée a donné :

			d ₁₆	Ind. de réf.
De début à 86° jusqu'à	175°	2,6 cc.	0,7618	1,4285
de 175° à	215°	3,4 »	0,8278	1,4631
de 215° à	260°	4,2 »	0,8461	1,4762
de 260° à	300°	4,6 »	0,8666	1,4888
de 300° à	395°	8,0 »	0,8750	—

Les fractions ainsi obtenues sont rigoureusement incolores ; elles ne renferment pas d'hydrocarbures éthyléniques. Le fait que seulement une faible proportion d'huile a subi l'action destructive du chlorure d'Al, semble prouver que cette huile est composée surtout d'hydrocarbures aromatiques supérieurs, très résistants. La nitration de la première fraction catalysée a permis d'y démontrer la présence du xylène.

Conclusion

De ce travail il résulte que de même que la cire, la résine de lignite peut être transformée par catalyse sur des chlorures deshydratants, en hydrocarbures liquides.

Mais les hydrocarbures ainsi obtenus ne sont pas identiques à ceux provenant de la décomposition de la cire, ils s'en différencient par leurs densités plus élevées, résultant de la présence d'hydrocarbures aromatiques, et par la forte proportion d'éthyléniques qu'ils renferment.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Deux lignites polonais provenant, un de la mine « Gustaw » à Warty près de Zawiercie, l'autre de la mine « Firley » à Zatoni Nowy, furent distillés à basse température dans un four métallique à malaxeur d'une capacité de charge de 3 à 5 kg.

La distillation à basse température du lignite « Gustaw », effectuée dans ce four de laboratoire donne :

Goudron	7,02 %
Semi-coke	55,40 %
gaz	75 l/kg.

Le gaz, déséssencié, a fourni une essence 3.42 o/oo du lignite brut, ou 4,33 o/oo du lignite sec, de densité 0,73 à 15°, distillant de 35° à 133°.

Le goudron contient :

bases	0,3 %	
paraffine	2,95 %	
phénols	27,88 %	(dont 65,2 % ayant la t.e. > 250°)
huile neutre ..	52,63 %	
résidu de dist.	16,54 %	

L'huile neutre distillée fournit :

huile légère	< 200°	9,68 %	du goudron,
huile moyenne	200°-300°	19,53 %	»
huile lourde	> 300°	23,42 %	»

Le semi-coke, contient en moyenne : 15,64 % de matières volatiles et 14,00 % des cendres.

Le lignite miocène de la mine « Firley », à Zatom Nowy, se présente sous forme de fragments d'aspect terreux, brun clair, gardant quelquefois la structure fibreuse. Il fut distillé à l'état brut et sous forme de briquettes. La distillation à basse température a donné en moyenne :

goudron : 8,48 % (et 6,32 % pour le lignite briqueté)
 semi-coke : 37,6 % (et 50,13 % pour le lignite briqueté)
 gaz (avec l'air) : 80 l./kg. (100 l./kg. p^r le lignite briqueté)
 (sans air) : 64 l./kg. (80 l./kg. pour le lignite briqueté).

Par absorption au moyen du charbon actif, on obtient de l'essence en proportion de 5.05 0/00 du lignite sec, de densité 0,77, distillant entre 36° et 140°.

Le goudron contient :

bases	0,3 %	
phénols	27,62 %	(dont 56,3 % ayant p.e. >250°)
paraffine	4,95 %	
huile neutre ..	46,13 %	
brai	21,00 %	

L'huile neutre fournit :

	Fraction	%
Essence du goudron	<150°	2,31
Huile solaire	150°-220°	15,11
Huile de nettoyage	220°-250°	12,58
Gaz-oil	250°-300°	28,10
Huile lourde	>300°	42,10

Le semi-coke contient en moyenne : 30,60 % de matières volatiles, pour le lignite brut et 29,19 % pour le briqueté, et 14,75 et 29,36 % de cendres, ainsi que 4,18 % de soufre.

Conclusion et Comparaison

Au point de vue de la composition, les deux lignites étudiés se caractérisent par une forte teneur en matières volatiles, toutefois, le « Firley » étant plus jeune, en contient davantage. De même ce dernier se distingue par une très forte quantité d'humidité qu'il contient et une teneur en soufre assez élevée tandis que « Gustaw » est assez pauvre en cet élément.

Le rendement en produits de la distillation à basse température est moyen, le « Firley », bien qu'ayant une très forte teneur en eau, fournit un peu plus de goudron (que « Gustaw ») si on l'emploie à l'état brut (la distillation sous forme de briquettes en fournit un peu moins, ce qui s'accorde avec l'observation de Fischer, que les lignites oxydés, dans notre cas par séchage précédant le briquetage, donnent moins de goudron, v. p. 41).

Les goudrons de deux lignites possèdent une proportion de phénols normale ; la fraction $<250^{\circ}$ est plus grande pour le « Firley », ils correspondent, d'après leurs propriétés physico-chimiques, aux créols et xylénols.

Le goudron de « Firley » contenant une forte proportion de paraffine, est solide à la température du laboratoire, celui de « Gustaw » en contient bien moins, par contre, ce dernier est plus riche en hydrocarbures légers. La quantité de brai obtenu comme résidu de la distillation est plus forte pour le « Firley ».

Le gaz de la semi-distillation est plus riche dans le cas du « Gustaw », celui de « Firley », en effet, contient une très forte proportion de CO^2 .

Le lignite de Gustaw contenant moins d'eau fournit plus de semi-coke, celui-ci pour les deux lignites est très poussiéreux et contient encore une forte teneur de mat. vol. beaucoup plus forte pour « Firley » que pour « Gustaw », bien que le premier ait été chauffé à une température supérieure.

Dans la distillation à basse température, le *goudron* commence à apparaître pour le lignite « Gustaw » à 280°, tandis que pour « Firley » vers 350°, de même la fin pour le premier semble avoir lieu vers 480-490° tandis que pour l'autre, elle est placée au-dessus de 500°. Le maximum de goudron de lignite de « Gustaw » passe aux environs de 400° et de « Firley » entre 400 et 430°.

La quantité de *phénols* est la plus faible dans le goudron I pour le Gustaw, puis forte dans le II (360-400°) décroît jusqu'au IV ; le V (460°-500°) en contient presque autant que le II, mais surtout les phénols supérieurs (dans les fractions supérieures leur teneur est la plus forte).

Au point de vue quantitatif, on observe, que le dégagement du gaz commence déjà vers 100°, mais ne devient régulier qu'au-dessus de 350° et augmente jusqu'à la fin.

Quant aux *essences* pour le lignite de « Gustaw », on en récupère le plus des gaz passant entre 400° et 450° : 46 %, le gaz passant au-dessus de 450° n'en laisse absorber que 29 % ; c'est différent pour le « Firley » où 55 % d'essence ont été récupérés du gaz passant au-dessus de 470° et 28 % entre 420-470°.

La *séparation des constituants* de lignite de « Firley » a donné :

Résine	7,63 %
Cire	5,87 %
Acides humiques	55,29 %
Résidu	31,83 %

Les constituants ainsi obtenus ont été soumis à la distillation à basse température, et nous avons trouvé que c'est la résine et la cire de lignite qui bien qu'étant en proportions relativement faibles fournissent le plus de goudron. Au point de vue de la composition c'est la cire qui fournit presque la totalité de la paraffine la résine et le résidu en produisent peu et les acides humiques même pas du tout. Le goudron de ces dernières est par contre très riche en phénols, tandis que celui de la cire en est pauvre. Tous ces goudrons sauf celui des acides humiques sont riches en hydrocarbures neutres (paraffine compté à part).

Les transformations catalytiques des huiles lourdes de t. eb. $> 260^{\circ}$, provenant des goudrons de basse température, de lignites « Gustaw » et « Firley », soit en phase liquide en présence de $AlCl_3$, soit en phase gazeuse dans un four électrique avec du Cu ou des charbons actifs comme catalyseurs ont montré la différence d'activité de ces catalyseurs.

Le résidu de la distillation des phénols (t. eb. $> 250^{\circ}$), qui ne sont pas utilisables ou difficilement peut fournir par décomposition catalytique avec $ZnCl_2$, les phénols inférieurs avec un rendement assez bon (la quantité du catalyseur y joue un grand rôle) ; dans le même temps on obtient des huiles neutres assez lourdes et le gaz a une forte teneur en hydrogène.

L'extraction de la cire de lignite de « Firley » et « Gustaw », effectuée dans l'appareil Soxhlet par différents solvants a donné les résultats détaillés à la page 100 ; il en résulte que ce sont les mélanges binaires d'hydrocarbures aromatiques et d'alcool éthy-

lique, qui donnent les meilleurs rendements en cire.

Le lignite de « Gustaw » ne se prête pas à l'extraction, donnant au plus 4,9 % de la cire, contenant 70 % de résine.

Le lignite de « Firley » donne un rendement assez élevé : 13.86 %, mais sa cire est aussi fortement résineuse : 56 %.

L'extraction effectuée par l'intermédiaire de la pyridine, donne le rendement final plus faible.

L'eau contenue dans la pyridine (en quantité ne dépassant pas 10 %) n'a presque aucune influence sur l'extraction, tandis que pour les charbons 10 % d'eau peuvent faire tomber la quantité d'extrait à 1/20 de son poids avec la pyridine anhydre.

La décomposition catalytique de la résine de lignite a montré qu'elle peut être transformée en hydrocarbures liquides contenant des aromatiques et une forte proportion d'éthyléniques.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté :

PROPRIETES OPTIQUES DES COLLOIDES

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 15 Mars 1932.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Ch. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

S. CHARLETY.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
CHAPITRE PREMIER. — <i>Distillation à basse température du lignite « Gustaw »</i>	
1. Eau	16
2. Goudron	17
3. Semi-coke	18
4. Gaz	19
5. Essences	22
Etude des goudrons	28
CHAPITRE II. — <i>Distillation à basse température du lignite « Firley »</i>	
1. Eau	41
2. Goudron	41
3. Semi-coke	52
4. Gaz	53
5. Essences	57
CHAPITRE III. — <i>Séparation de constituants du lignite « Firley » et leur distillation</i>	
1. Séparation	62
2. Distillation	64

CHAPITRE IV. — <i>Cracking catalytique des produits lourds de la distillation à basse température</i>	71
Cracking de l'huile lourde de « Gustaw »	71
Cracking de l'huile lourde de « Firley »	83
Décomposition catalytique des phénols supérieurs du lignite « Gustaw »	88
Décomposition catalytique des phénols supérieurs du lignite « Firley »	92
Conclusions générales	94
CHAPITRE V. — <i>Sur l'extraction de la cire de deux lignites polonais et sur la décomposition de la résine de lignite</i> ..	97
Extraction de la cire	97
Extraction par la pyridine	102
Sur la décomposition de la résine de lignite	108
RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS	III

